# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MARDI 3 NOVEMBRE 1925.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS BOUVIER, PUIS DE M. GUILLAUME BIGOURDAN

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Président s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

Il me faut vous annoncer encore un nouveau deuil: la mort vient de ravir à notre compagnie un de ses membres libres les plus plus illustres, enlevant du même coup à la France un de ceux qui ont le plus contribué à la rendre florissante. M. Tisserand vient de s'éteindre; nous l'avons conduit ce matin au lieu du grand repos. Il avait 95 ans; c'est un âge où l'on peut disparaître; et pourtant nous serons tous surpris de ne plus le voir assister à nos séances: les années, chez lui, ne semblaient pas laisser de traces; au physique comme au moral, il résistait à leurs coups; nul plus que lui ne fut fidèle à nos réunions, et c'était plaisir de le voir entrer dans cette salle où son humeur souriante et douce lui avait valu toutes les sympathies.

Peut-on imaginer carrière plus longue, plus homogène et plus féconde que la sienne? Durant trois quarts de siècle, il fut l'homme d'une seule œuvre et d'une seule idée : il voulut rendre la France prospère et assurer son avenir en développant par la science les richesses de son terroir. Avec un rare bonheur, mais aussi une constance et des aptitudes peu ordinaires, il a su accomplir sa belle et lourde tâche.

Laissez-moi indiquer les principales étapes de cette admirable vie. En 1850, il entre à l'Institut agronomique fondé depuis deux ans à Versailles. Il en sort dans les premiers rangs et, de ce fait, obtient une mission qui doit diriger et éclairer toute son existence : durant cinq années entières, il s'initie à tous les travaux de la pratique agricole et aux exigences de l'administration d'une exploitation rurale en visitant les pays de l'Europe les plus renommés pour leur agriculture, les Iles-Britanniques, la Belgique, la Hollande, le Danemark, la Norvège, l'Allemagne; il vit dans les fermes, il prend part à toutes les opérations de culture, il suit de près l'élevage des animaux domestiques. C'est le pèlerin de l'agriculture, un pèlerin passionné qui sacrifie à son culte le plus cher.

En 1858, muni d'un riche et précieux bagage, il revient en France et, dans les domaines impériaux, prend la direction d'un grand service agricole où il a pour tâche de procéder à la mise en valeur de vastes terrains situés dans les régions les plus pauvres de la France. Il réussit au delà de tout espoir dans cette difficile entreprise, si bien qu'après la guerre de 1870, il

est nommé Inspecteur général de l'Agriculture.

Alors commence son apostolat et son inoubliable campagne pour la régénération et le développement de l'Agriculture en engageant celle-ci dans les voies scientifiques et en dirigeant vers elle l'attention des savants : il fait créer les écoles pratiques d'Agriculture intermédiaires entre les fermes-écoles et les écoles nationales, et il reconstitue à Paris l'Institut agronomique dont il assume la direction jusqu'en 1879. C'est le moment où il occupe la lourde fonction de Directeur général de l'Agriculture, durant laquelle, pendant 18 années, il poursuit son œuvre sans jamais se lasser : les laboratoires agricoles se multiplient, les chaires départementales d'agriculture sont créées, dans le pays s'établissent de nombreux champs d'expériences, des missions d'études nous renseignent sur ce qui se fait à l'étranger. Tisserand a fait naître de toutes pièces l'organisation actuelle, si vaste et si absorbante qu'il a fallu la répartir entre plusieurs directions pour en parfaire le développement.

Non seulement il l'a fait naître et l'a dirigée seul, mais il a su par moments s'en distraire pour publier des Ouvrages de haute observation agricole et de sagacité scientifique: dès 1865, ses Études économiques sur le Holstein, le Slesvig et le Danemark lui valurent dans le premier domaine une réputation de bon aloi; en 1875, il attirait l'attention du monde savant par son travail sur la végétation dans la haute altitude, et en 1876 par ses recherches sur le traitement du lait à basse température.

Il servit mieux encore la Science par le concours qu'il donna aux savants; en 1877, il ne négligea rien pour rendre possibles et faciles les expériences en plein champ sur la vaccination anticharbonneuse, et Pasteur se fit alors un devoir de signaler chez M. Tisserand « la préoccupation constante de favoriser et de provoquer même les travaux scientifiques ».

A cet hommage du plus grand des hommes de science, M. Tisserand put en ajouter un autre également précieux, celui d'un grand Ministre de l'Agriculture. Vers 1890, les idées libre-échangistes semblaient devoir triompher, mettant en péril l'œuvre entreprise, car notre agriculture eût été écrasée sous le poids de la production des pays neufs. Un ministre clairvoyant, M. Méline, sut faire triompher le principe d'une sage protection, et comme le disait notre regretté Müntz, « de la loi tutélaire qui nous a préservés d'un désastre certain, M. Tisserand fut le principal artisan ». M. Méline s'est fait un devoir de le proclamer, mais il a eu le mérite de comprendre M, Tisserand, et si, à l'heure actuelle, l'agriculture française suffit presque à nos besoins les plus pressants, c'est au grand Ministre et à son Directeur que nous en sommes redevables.

Justement fier de ces deux hauts hommages, conscient d'avoir réalisé une œuvre féconde et donné à son pays le plus grand élément de richesse et de stabilité, chargé de tous les honneurs, M. Tisserand a pu s'endormir en paix, Ce Lorrain de Phalsbourg a bien servi la France: c'est un grand citoyen qui disparaît; ce sera, pour la postérité, une grande mémoire.

Par ma voix, l'Académie adresse à la famille de M. Tisserand ses profondes condoléances.

M. le President souhaite la bienvenue à M. S. Kostytschew, Membre de l'Académie des Sciences de Russie, Professeur à l'Université de Léningrad, à M. Jules Schokalsky, Président de la Société Russe de Géographie, à Léningrad, et à M. A.-O. Leuschner, Professeur à l'Université de Californie, qui assistent à la séance.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — Progrès réalisés dans l'étude du Soleil à l'Observatoire de Meudon. Note de M. H. Deslandres.

Au congrès récent de l'Union Internationale d'Astronomie, réuni à Cambridge (Angleterre) en juillet dernier, les recherches sur le Soleil ont tenu une grande place. L'action réelle exercée par le Soleil sur la Terre est plus complexe, plus variée qu'on ne l'a supposé d'abord, et il est nécessaire de la reconnaître exactement.

Dans le Soleil, le phénomène principal est la grande variation undécennale des taches et facules de la surface (période moyenne, 11 ans ½), variation qui s'étend aux dépendances extérieures de l'astre, aux trois couches de l'atmosphère, à la couronne et même aux planètes, ou tout au moins à leurs champs magnétique et électrique. Les aurores boréales, les orages magnétiques terrestres et aussi l'oscillation diurne de l'aiguille aimantée varient en effet nettement comme les taches du Soleil, au moins lorsqu'on considère les changements survenus dans un intervalle de temps un peu long.

Le Soleil a deux rayonnements distincts: d'une part un rayonnement du type lumineux, émis par la surface, qui est le principal et est peut être accompagné de rayons X et ultra X, et, d'autre part, un rayonnement corpusculaire, récemment mis hors de doute par Störmer, et qui explique bien les aurores boréales et les variations du magnétisme terrestre; mais on ne sait pas encore s'il est émis par la surface ou par une des trois couches de l'atmosphère, par une tache ou par une facule. Parfois lorsqu'une grosse tache passe au méridien central du Soleil, les aimants terrestres sont troublés; on ne connaît pas encore le signe ou la propriété qui distingue une tache active d'une autre tache plus grande et inactive.

Le rayonnement ordinaire ou lumineux a été d'abord considéré comme constant; mais dans les dernières années, Abbot a annoncé des variations accidentelles, de 5 pour 100 au plus, qui d'après Clayton, influeraient presque immédiatement sur la température et la pression dans notre atmosphère. Ces variations seraient dues soit à l'absorption variable de l'atmosphère solaire, soit, comme le suppose Clayton, à une action spéciale des facules; en réalité la cause nous échappe encore.

Notre connaissance du Soleil, de son action réelle sur la Terre, est donc encore incomplète. Pour aller plus loin, il faut enregistrer d'une manière continue tous les éléments variables du Soleil et de la Terre. C'est la règle que j'ai posée en 1893, lorsque j'ai annoncé et prouvé en même temps que les recherches nouvelles sur le Soleil nous révélaient, au-dessus de la première couche qui est la surface, trois couches nouvelles dans son atmosphère (basse ou renversante, moyenne, supérieure) et dans la demi-sphère entière tournée vers la Terre.

Pour assurer l'étude continue du Soleil, la collaboration internationale est nécessaire; et, au congrès de Cambridge, la commission solaire a dû relever avec soin tous les observatoires engagés dans les recherches solaires et leurs moyens d'action. De cet examen, il résulte que l'observatoire de

Meudon est un des mieux organisés pour cette étude; même, sur certains points, il peut être présenté comme un modèle. Je suis conduit à exposer brièvement les progrès réalisés à Meudon depuis la guerre dans l'observation du Soleil, progrès qui sont encore inédits.

Il faut à tout instant comparer les variations du Soleil et celles de l'aiguille aimantée. Or, dans les observatoires, l'enregistreur magnétique est en général éloigné de l'appareil solaire et la feuille de l'enregistreur est relevée seulement toutes les 24 heures; les orages magnétiques sont signalés lorsqu'ils sont terminés ou déjà commencés. A Meudon la cabane de l'enregistreur est tout près du bâtiment du grand spectrohéliographe et son papier photographique est de ceux qui noircissent sans développement. De plus ce papier a pu être placé dans la salle même du spectrohéliographe, et l'observateur solaire, en soulevant un simple voile, a sous les yeux les déviations des six dernières heures; même, lorsque la déviation est forte, une sonnerie est mise en mouvement. Ce dispositif a été réalisé par Lyot, astronome assistant.

Avant la guerre, l'observatoire avait organisé un photohéliographe qui donne la surface solaire, un petit spectrohéliographe à faible dispersion, qui relève la couche basse de l'atmosphère et la couche moyenne avec les protubérances, un grand spectrohéliographe quadruple qui révèle la couche supérieure avec les protubérances, et enfin deux spectro-enregistreurs des vitesses.

Après la guerre, on a dû diminuer le personnel et aussi le nombre desépreuves journalières. Le grand spectrohéliographe a été maintenu seul en service, au moins pendant les jours qui n'offrent pas de phénomènes d'un intérêt spécial; car il peut donner les quatre couches, surface et couches basse, moyenne et supérieure de l'atmosphère ét avec un diamètre déjà grand de gomm; de plus il a été organisé de manière à être rapidement transformable en spectro-enregistreur des vitesses, et inversement. L'aide astronome d'Azambuja, qui a la charge de l'appareil, l'a parfaitement organisé pour cet emploi multiple; en outre, il s'est proposé d'établir, pour chaque rotation entière de l'astre, une carte synoptique qui donne les détails de la couche supérieure, c'est-à-dire les filaments noirs caractéristiques et les protubérances. Les mesures nécessaires sont longues, mais elles ont déjà donné des résultats intéressants sur la rotation des filaments et le lien avec les protubérances. Les cartes nouvelles complètent les cartes publiées par l'observatoire de Zurich, qui relèvent les détails de la surface, taches et facules, le format et la disposition générale étant les mêmes.

Nous avons déjà 30 de ces cartes, qui ont été présentées au congrès de Cambridge; et, comme elles sont d'intérêt général, l'Union astronomique nous a accordé une subvention annuelle de 10000 pour leur publication et pour les frais d'un assistant.

Le nombre des épreuves journalières a pu encore être réduit; on se borne à celles qui sont strictement indispensables. Chaque jour, autant que le temps le permet, on fait d'abord une épreuve  $(K_3)$  de la couche supérieure du calcium, puis une épreuve  $K_4$  de la couche basse, puis une épreuve  $(K_4K_2K_3)$  des vitesses radiales sur le disque à laquelle on joint souvent une épreuve des protubérances, et enfin une épreuve  $(H\alpha)$  de la couche supérieure de l'hydrogène. L'épreuve  $(K_4)$  suffit pour la carte de Zurich; elle donne les taches aussi bien qu'une épreuve de la surface et beaucoup mieux les facules. L'épreuve  $(K_3)$  donne à la fois les détails de la couche moyenne, de la couche supérieure et des protubérances; avec l'appoint de la couche  $(H\alpha)$ , elle suffit amplement pour la carte de Meudon.

La netteté des images a été améliorée par les précautions suivantes. Dans le bâtiment du grand spectrohéliographe, dont le toit est recouvert de terre, la température à l'intérieur est à peu près constante, mais différente de la température à l'extérieur. Pour éviter le trouble qui en résulte pour le faisceau solaire à son entrée dans le bâtiment, on a bouché hermétiquement l'ouverture avec l'objectif de projection. Les imagés sont devenues nettement meilleures et peut-être aussi bonnes qu'avec le tower télescope vertical du Mont Wilson; le spectrohéliographe horizontal est d'ailleurs plus commode.

Finalement le spectrohéliographe de grande dispersion, aisément transformable en enregistreur des vitesses, est l'appareil vraiment nécessaire, et il convient d'insister sur ce point au moment où plusieurs observatoires solaires sont en construction. Les photohéliographes et les spectrohéliographes de petite dispersion sont déjà trop nombreux, et il n'y a pas lieu de les augmenter. Le directeur très actif de l'Observatoire de Coïmbra, da Costa Lobo, a fort bien compris les besoins à satisfaire, et il a organisé récemment dans son observatoire un grand spectrohéliographe identique au nôtre. Les deux observatoires de Coïmbra et de Meudon réuniront leurs épreuves pour l'établissement de la carte, et les lacunes restantes seront comblées par les Observatoires de Kodaïkanal et du Mont Wilson.

Jusqu'ici l'Observatoire de Meudon est le seul qui enregistre les mouvements radiaux des vapeurs solaires; or l'étude des mouvements est aussi utile que celle des formes. Les mouvements radiaux sont notables et fréquents dans les protubérances, mais rares dans la couche moyenne; un trouble exceptionnel de cette couche peut annoncer une tache ou une région vraiment actives. Les filaments sont parfois le siège de mouvements violents et de courte durée; la raie (K<sub>3</sub>) du calcium sort alors de la fente du spectrohéliographe, et est révélée seulement par les épreuves des vitesses. Les atomes du calcium, ionisés positivement, sont ainsi lancés fortement dans la direction de la Terre; or certaines aurores boréales ont été attribuées, comme on sait, à des rayons solaires positifs.

Les épreuves des vitesses ont aussi décelé en 1911 des protubérances hélicoïdales particulièrement intéressantes, parce qu'elles donnent une mesure du champ magnétique solaire extérieur, à la base de la couronne. Le champ a été trouvé très faible, 10-7 gauss seulement; et, plus tard, en 1922, Störmer, en s'appuyant sur les aurores boréales et les formes des jets coronaux, a trouvé pour le même champ exactement la même valeur. Cette étude est continuée et il convient d'ajouter quelques détails. Les protubérances du calcium sont formées d'ions positifs; mais les conditions sont différentes selon que la protubérance est large ou réduite à un jet très mince. Dans le premier cas, les charges électriques, extrêmement nombreuses, donnent lieu à un champ électrique et à un champ magnétique intenses et complexes, d'où résultent des mouvements variés dans toutes les directions; mais lorsque le jet est mince et isolé, le champ magnétique général du Soleil intervient presque seul pour donner au jet sa forme, et la protubérance apparaît hélicoïdale. On relève avec soin ces protubérances spéciales sur les épreuves des formes et des vitesses; la largeur et l'écartement des spires indiquent à première vue que le champ solaire est variable, mais toujours très faible et de l'ordre de 10-7 gauss. A noter que, avec un champ beaucoup plus fort, les rayons cathodiques, émanés de la région des taches, ne pourraient pas atteindre la Terre.

D'autre part ces recherches sur l'atmosphère solaire ont été étendues aux étoiles jaunes et les derniers résultats de cette étude nouvelle poursuivie avec Burson, aide astronome, seront publiées prochainement.

HISTOIRE DES SCIENCES. — Sur la sixième conférence internationale de la Chimie pure et appliquée. Note de M. A. Behal.

La sixième conférence internationale de la Chimie s'est tenue à Bucarest du 22 au 25 juin sous la présidence de Sir William Pope, F. R. S., professeur à l'Université de Cambridge et membre associé de notre Académie.

Dix-huit pays étaient représentés et l'adhésion de la Lettonie admise à

l'unanimité porte le nombre des pays adhérents à vingt-huit.

La séance solennelle d'ouverture de la conférence eut lieu à l'Athénée Roumain sous la présidence de Son Altesse Royale le Prince héritier, qui souhaita en termes chaleureux la bienvenue aux chimistes et techniciens étrangers. Il tint à souligner combien le choix de la Roumanie comme siège de la sixième conférence honorait son pays et présentait pour lui une grande importance. Le D<sup>r</sup> Angelesco, ministre de l'Instruction publique, salua au nom du Gouvernement les membres de la Conférence; M. le D<sup>r</sup> Costinesco, maire de Bucarest, et M. Emil Pangrati, recteur de l'Université, adressèrent des paroles de bienvenue aux délégués étrangers. Le professeur S. Minovici, président du Comité local d'organisation, fit l'histoire de l'Union internationale de la Chimie pure et appliquée et montra la part prise par la Roumanie à ses travaux; enfin Sir William Pope rendit hommage à la science roumaine; en particulier, il mentionna les œuvres d'Istrati et de Poni et il remercia le Comité local d'organisation pour l'hospitalité qu'il offrait à la Conférence.

Les travaux des diverses commissions s'effectuèrent régulièrement.

Le Conseil, conformément à l'ordre du jour, vota la résolution suivante :

« L'Union internationale de la Chimie pure et appliquée émet le vœu que le Conseil international de Recherches modifie ses Statuts, de telle manière que chaque pays qui entre dans la Société des Nations puisse éventuellement être admis dans les Unions affiliées au Conseil international des Recherches ».

Le renouvellement du Bureau eut lieu et furent nommés par acclamations :

Président : M. Ernst Cohen (Pays-Bas).

Vice-présidents: MM. Gabriel Bertrand (France), Stephen Minovici (Roumanie), Raffaelo Nasini (Italie), James F. Norris (États-Unis), Amé Pictet (Suisse), Frédéric Swarts (Belgique);

Secrétaire général : M. Jean Gérard (France).

Le Conseil décida que la septième Conférence annuelle de l'Union se tiendrait en 1826 à Washington.

Deux sujets très intéressants ont été traités cette année, l'un intitulé : « Le problème de l'azote » par M. F. Giordani, professeur à l'École Polytechnique de Naples, l'autre : « Les relations entre la constitution chimique des corps et leurs propriétés physiologiques » par M. E. Fourneau, membre de l'Académie de Médecine, chef de service à l'Institut Pasteur.

L'accueil que fit la Roumanie aux délégués étrangers restera inoubliable.

Bucarest s'était parée d'oriflammes et de drapeaux et les réceptions se succédèrent matin et soir avec une grâce et une somptuosité admirables.

Leurs Majestés le Roi et la Reine invitèrent le Président, le Secrétaire général de l'Union et les chefs des diverses délégations à déjeuner au Palais de Pelesh à Sinaia.

Les excursions qu'avait préparées le Comité local et qui se rapportaient pour la majeure partie à l'exploitation des combustibles gazeux ou liquides furent des plus intéressantes.

Les visites aux sources de gaz méthane (sondes de Saros), leurs captations leur adduction et leur utilisation surtout pour le chauffage sont des plus intéressantes. Cet emploi a créé en Roumanie diverses industries : fabriques de vitres et de bouteilles, émaillage des métaux avec soudure autogène, fabrication de l'azote par combustion théorique du gaz méthane dans l'air au moyen des fours Borsig, celle du carbure de calcium, au moyen de l'électricité fournie par la combustion du gaz méthane, la cyanamide, l'ammoniaque, le carbonate de soude etc.

La visite des chantiers de pétrole de Campina, de la raffinerie de Steana Romana complétèrent l'excursion dans le domaine des combustibles, enfin l'excursion aux mines de sel de Slanic dont l'exploitation en galeries immenses mérite d'arrêter l'attention des visiteurs.

Une excursion à Constantinople à bord de la Princesse-Marie, bateau frété spécialement pour la conférence, termina les réunions de la conférence.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la constitution de la pulégone, des alcoylpulégols tertiaires et des alcoylpulégènes. Note (1) de MM. V. GRIGNARD et J. SAVARD.

On sait depuis longtemps que l'action de CH<sup>3</sup>MgI sur la pulégone donne un méthylpulégol, lequel, par déshydratation, conduit à un hydrocarbure dont la constitution est restée douteuse.

Grignard (2) le considérait comme un dérivé méthénique (I); Rupe (3), s'appuyant sur l'absence d'exaltation de la réfraction moléculaire, proposait la formule (II); un peu plus tard, Auwers et Eisenlohr (4), ayant observé

<sup>(1)</sup> Séance du 26 octobre 1925.

<sup>(2)</sup> Thèse, Lyon, 1901; Ann. Ch. et Ph., 24, 1961, p. 433.

<sup>(3)</sup> D. ch. Ges., 41, 1908, p. 1750.

<sup>(4)</sup> D. ch. Ges, 43, 1910, p. 827.

une exaltation de 0,5 admettaient la constitution (III) comportant deux doubles liaisons conjuguées.

A l'occasion d'un travail d'ensemble sur l'action des organomagnésiens sur la pulégone, il nous a paru nécessaire de reprendre cette étude.

Nous avons pu, croyons-nous, la mener à bien grâce à la méthode instituée par l'un de nous (¹) pour le dosage, au moyen de l'ozone, des groupements méthène et isopropylidène.

1° En appliquant cette méthode à la pulégone ordinaire, on trouve que ce corps n'est pas, comme on l'a admis jusqu'à présent, un individu chimique unique, mais un mélange contenant, à côté de la véritable pulégone [forme  $\beta$ ,  $\Delta - 4(8)$ ], 15 à 18 p. 100 d'isopulégone (forme  $\alpha$ ,  $\Delta - 8$ ).

2º L'action des organomagnésiens ne modifie pas cet équilibre (dans la limite de précision de la méthode), si bien que les β-pulégols tertiaires sont mélangés, dans la même proportion, sensiblement, d'α-pulégols (isopulégols).

 $3^{\circ}$  Nous devons donc nous attendre, en déshydratant ces alcools tertiaires, à obtenir des hydrocarbures dérivés des deux formes. En fait, le phénomène est plus complexe parce que les agents de déshydratation isomérisent partiellement la forme  $\beta$  en forme  $\alpha$ . Cette déshydratation est assez délicate car les  $\alpha$ -pulégols paraissent être beaucoup plus résistants que les  $\beta$ , vis-à-vis de la plupart des agents de déshydratation.

Cependant on ne peut séparer les deux formes en raison du phénomène d'isomérisation, dont l'importance varie d'ailleurs avec les différents pulégols et probablement aussi avec le déshydratant.

Les meilleurs résultats ont été obtenus par action du trichlorure de phosphore ou de l'anhydride acétique additionné d'acétate de potassium.

Considérons alors les hydrocarbures fournis par les méthyl-, propyl-, butyl- et isopropyl-pulégol. Si on les soumet à l'ozonisation et que l'on

<sup>(1)</sup> GRIGNARD, DŒUVRE et ESCOURROU, Comptes rendus, 177, 1923, p. 669.

dose, d'une part, l'acétone (groupements isopropylidène), d'autre part, l'aldéhyde et l'acide formiques (groupements méthène), ontrouve (pour 100):

	(CH <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> CO.	$CHO + HCO^2 H.$	Total.
Méthylpulégène	. 28	68 ,	96
Propylpulégène		24	1.01
Butylpulégène	45	5o	- 95
lsopropylpulégène		43	99

Dans la limite de précision de la méthode de dosage, le total des deux formes de groupements dans tous ces hydrocarbures est égal à 100, c'est-à-dire que nous ne trouvons pas d'autres groupements de cette nature que ceux qui découlent de la position de la double liaison initiale.

Nous pouvons en conclure que la nouvelle double liaison créée par la déshydratation est intranucléaire. Si elle était, en effet, nucléaire (semicyclique), même partiellement, le total des dosages devrait être beaucoup plus élevé et se rapprocher de 200 pour le méthyl- et l'isopropylpulégène (1).

Il reste maintenant à déterminer la position de la deuxième double liaison à l'intérieur du cycle.

Rupe avait déjà essayé de résoudre cette question dans le cas du méthyl-pulégène. Par ozonisation, il avait pu isoler un acide cétonique (IV) dont la formation était inexplicable avec la formule (II) qu'il admettait pour l'hydrocarbure. Mais nous venons de montrer que cet hydrocarbure est un mélange qui contient environ 68 pour 100 de la forme  $\alpha$ , insoupçonnée par Rupe. Le méthyl  $\alpha$ -pulégène a donc très vraisemblablement la formule (V) que ne peut donner la forme  $\beta$ , et il en est sans doute de même pour ses homologues ( $\alpha$ ) supérieurs.

<sup>(1)</sup> Un autre argument en faveur de cette conception, c'est que la déshydratation s'effectue tout aussi bien lorsqu'elle est impossible vers la chaîne latérale, comme cela se présente pour le tertiobutyl- et le phényl-pulégol.

Il nous reste enfin à déterminer la place de la seconde double liaison dans la forme β. Nous nous sommes adressés, pour cela, au propylpulégène qui contient, comme nous l'avons montré, à peu près 77 pour 100 de cette forme.

En en soumettant 15 à 20<sup>g</sup> à l'ozonisation, puis décomposant l'ozonide par l'eau, on isole principalement de l'acide α-méthylglutarique (VII), soluble dans l'eau, caractérisé par son point de fusion 77°, et son analyse. On en déduit que la double liaison cherchée est en 2 (VI) et non en 1, comme le supposait Rupe. Dans ce dernier cas, en effet, on devrait trouver de l'acide lévulique, et nous n'avons pu mettre celui-ci en évidence.

Nous nous sommes d'ailleurs assurés par une expérience directe que notre acide  $\alpha$ -méthylglutarique ne provient pas d'une ozonisation plus

avancée de l'acide de Rupe.

Ainsi donc les alcoylpulégènes sont des mélanges en proportions variables des deux formes  $\alpha$  et  $\beta$ , dont l'origine, sinon la proportion, remonte à la pulégone naturelle elle-même (¹). Dans ces deux séries d'hydrocarbures, les deux doubles liaisons sont conjuguées et il résulte de ce fait une anomalie, encore inexpliquée, qui est l'absence d'exaltation de la réfraction moléculaire. En dehors du méthylpulégène, en effet, qui nous a donné une très légère exaltation (0,1 à 0,2), tous les autres pulégènes atteignent, tout juste, la théorie. De nouvelles recherches semblent donc être encore nécessaires pour élucider ce point particulier.

M. D'Ocagne fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage dont il a écrit la Préface, intitulé La compensation des erreurs des levés topographiques par la méthode des moindres carrés, par M. Georges-A. Lezinas, ingénieur-expert près les tribunaux mixtes d'Alexandrie.

Cet Ouvrage a pour but d'approprier aux besoins des topographes cette méthode depuis longtemps familière aux géodésiens.

<sup>(1)</sup> La pulégone que nous avons employée était retirée, par distillation, d'une menthe Pouliot fournie par les établissements Bernard Escoffier, de Grasse et Lyon.

## PLIS CACHETÉS.

M. J. Andrade demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 27 juillet 1925 et enregistré sous le n° 9557.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient la Note suivante, dont l'Académie ordonne la publication :

Ce pli cacheté est destiné à préciser d'une manière définitive la constitution de l'octuple isochrone, je veux dire l'assemblage de ressorts hélicoïdaux de faible inclinaison à l'état naturel, assemblage capable d'actionner un balancier de manière à produire sur ce balancier une vibration régulière sinusoïdale, mais sans frottements perturbateurs irréguliers durant la vibration. L'élément fondamental de cet octuple est tout d'abord la succession de 4 ressorts, tels que spiraux cylindriques des chronomètres, sectionnant par la pensée les portions contiguës du quadruple, commençant ainsi par un libre bout de virole, rencontrant ensuite un bout de piton encastré, puis un bout de virole et ainsi de suite dans l'ordre indiqué; ce quadruple se termine alors par un bout de virole.

Imaginez alors la cage des pitons sur le bâti, et la cage des viroles formant toujours comme dans les spiraux de Le Roy égaux, des supports d'encastrement portés par deux systèmes de génératrices respectivement à angle droit. Ainsi se succèdent deux ressorts consécutifs, travaillant circulairement alors en sens inverse, l'un s'ouvrant, l'autre se fermant. Si dès lors on envisage isolément le quadruple ainsi constitué, il suffit d'en constituer en l'état naturel du système primitif, un second système, l'ensemble symétrique du précédent par rapport à un plan transverse perpendiculaire à l'axe d'oscillation; le nouveau système ainsi complété jouit des propriétés suivantes:

r° Ce système ne produit ni réactions élastiques longitudinales, ni autres sur le balancier oscillant soumis à l'action de ces supports, sauf celles qui concourent à l'effort tournant régulier.

2° Cette propriété est complètement indépendante de l'adoption ou du rejet de l'hypothèse des techniciens sur le mode d'action des ressorts, hypothèse que j'ai précisée dans mon petit volume sur les ressorts réglants.

3° Ce système est propre à constituer à température fixe, et pour les trois systèmes d'axes, à flotteurs, ou à pivot, des horloges élastiques isochrones.

#### NOMINATIONS.

M. Ch. Lallemand, fait savoir à l'Académie que le Bureau des Longitudes, qu'il préside, s'est préoccupé de l'opportunité qu'il y aurait de célébrer en 1927 le centenaire de Laplace.

Un comité d'honneur serait constitué, qui comprendrait le Bureau de l'Académie des Sciences et les Membres de la Division des Sciences mathématiques, ainsi que les Membres du Bureau des Longitudes. A l'unanimité, le Bureau des Longitudes a émis l'avis que la présidence de ce Comité soit offerte à M. ÉMILE PICARD.

Ces propositions sont agréées par l'Académie.

# PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de trois candidats à l'emploi de Directeur des Essais à l'administration des Monnaies et médailles, pour la première ligne, M. Marcel Guichard réunit 33 suffrages contre 5 à M. M. Forest.

Pour la seconde ligne, M. M. Forest obtient 22 suffrages contre 4 à M. Clausmann. Il y a 2 bulletins blancs.

M. P. Clausmann, qui était présenté ex æquo en seconde ligne par la section, sera inscrit en troisième ligne.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre des Finances comprendra:

En première ligne.										M. MARCEL GUICHARD.
En seconde ligne						v.		٠		M. MAXIME FOREST.
En troisième ligne.	٠	٠		٠	٠		٠		٠	M. P. CLAUSMANN.

# CORRESPONDANCE

M. Mangin dépose une relation de la croisière effectuée, en 1925, par le Pourquoi-Pas? sous le commandement de M. Jean Charcot.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance:

1° The Building of the National Academy of Sciences and National Research Council, by W. K. Harrisson. (Transmis par M. George Ellery Hale.)

2º L'Industrie des Produits chimiques et ses Travailleurs, par A. MATAGRIN. (Présenté par M. Ch. Moureu.)

3° Rapport général présenté au nom de la Commission permanente du Comité international des Tables annuelles de Constantes et données numériques de Chimie, de Physique et de Technologie pour l'année 1924.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur une méthode d'interpolation de Tchebycheff.

Note de M. Romanovsky, présentée par M. Émile Borel.

Le grand mathématicien russe P.-L. Tchebycheff publia dans une série de Mémoires (1855-1859) une méthode d'interpolation parabolique bien remarquable. Dans la méthode ordinaire, on doit refaire tous les calculs quand l'approximation atteinte n'est pas suffisante. Dans la méthode de Tchebycheff, cet inconvénient est écarté: les calculs déjà faits se conservent dans chaque pas d'une nouvelle approximation.

Ce résultat est atteint par une transformation du polynome d'interpolation du  $p^{\text{leme}}$  ordre en une série de polynomes '

$$A_0 \varphi_0(x) + A_1 \varphi_1(x) + \ldots + A_p \varphi_p(x)$$

satisfaisant à la condition fondamentale de rendre minimum l'expression

(2) 
$$U = \sum_{i=1}^{n} p_i \left[ y_i - \sum_{h=0}^{p} A_h \varphi_h(x_i) \right]^2,$$

où  $p_i$  sont les poids des valeurs observées  $y_i$  que l'on cherche à interpoler et qui correspondent aux valeurs  $x_i$  de x.

Dans les lignes suivantes, je montre comment on peut déduire la méthode de Tchebycheff de considérations très élémentaires.

Soit donnée la suite de fonctions  $1, x, x^2, ..., x^p$ . En posant  $\varphi_0(x) = 1$ , nous les orthogonaliserons sur la base  $(p_i, x_i, y_i)$  à l'aide des polynomes  $\varphi_0(x), \varphi_1(x), ..., \varphi_p(x)$  de degrés 0, 1, ..., p.

Soit

$$(u) = \sum_{i=1}^{n} p_i u(x_i).$$

Alors  $\varphi_1(x) = a \varphi_0(x) + b x$  sera orthogonal à  $\varphi_0(x) = 1$  si

$$(\varphi_0 \varphi_1) = a(\varphi_0 \varphi_0) + b(x \varphi_0) = 0,$$

d'où, en posant b=1,

$$a = -\frac{(x \varphi_0)}{(\varphi_0 \varphi_0)}$$
 et  $\varphi_1(x) = -\frac{(x \varphi_0)}{(\varphi_0 \varphi_0)} \varphi_0(x) + x$ .

De la même manière, en posant  $\varphi_2(x) = a' \varphi_0 + b' \varphi_4 + c' x^2$ , on écrit les conditions d'orthogonalité des fonctions  $\varphi_0$ ,  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ :

$$(\varphi_0 \varphi_2) = a'(\varphi_0 \varphi_0) + c'(x^2 \varphi_0) = 0, \qquad (\varphi_1 \varphi_2) = b'(\varphi_1 \varphi_1) + c'(x^2 \varphi_1) = 0,$$

et l'on en tire, en posant c'=1,

$$\varphi_2(x) = - \; \frac{(x^2 \varphi_0)}{(\varphi_0 \varphi_0)} \, \varphi_0(x) - \frac{(x^2 \varphi_1)}{(\varphi_1 \varphi_1)} \, \varphi_1(x) + x^2.$$

Il est aisé de voir maintenant que le polynome

(3) 
$$\varphi_k(x) = -\sum_{h=0}^{k-1} \frac{(x^k \varphi_h)}{(\varphi_h \varphi_h)} \varphi_h(x) + x^k$$

est orthogonal à tous les polynomes précédents  $\varphi_0$ ,  $\varphi_1$ , ...,  $\varphi_{k-1}$  et que le système de polynomes  $\varphi_h(x)$  (h = 0, 1, ..., p) ainsi formés représente bien l'orthogonalisation des fonctions  $1, x, x^2, ..., x^p$  sur la base  $(p_i, x_i, y_i)$ . Il est aussi bien facile de s'assurer que  $(\varphi_h \varphi_h) > 0$  si  $x_1, x_2, ..., x_n$  sont distincts et si n > p. On remarquera aussi que toujours

$$(\phi_h \phi_h) = (x^h \phi_h).$$

Si l'on cherche maintenant à rendre minimum la somme (2), on obtiendra

$$-\frac{1}{2}\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \mathbf{A}_{k}} = \sum_{i=1}^{n} p_{i} \varphi_{k}(x_{i}) \left[ y_{i} - \sum_{h=0}^{p} \mathbf{A}_{h} \varphi_{h}(x_{i}) \right] = (y \varphi_{k}) - \mathbf{A}_{k}(\varphi_{k} \varphi_{k}) = 0,$$

d'où

$$\mathbf{A}_{k} = \frac{(\nu \varphi_{k})}{(\varphi_{k} \varphi_{k})}.$$

Les équations (3) et (5) nous montrent que les  $\varphi_k(x)$  et  $A_k$ , qui rendent minimum la somme (2), ne dépendent que de  $p_i, x_i, y_i$ . Ainsi nous retrouvons les traits essentiels de la méthode de Tchebycheff: les calculs faits pour trouver l'expression (1) se conservent tous et il suffit de calculer le terme complémentaire  $A_{p+1} \varphi_{p+1}(x)$  si l'on veut une approximation plus grande; les fonctions  $\varphi_h(x)$  sont les mêmes que chez Tchebycheff.

En évaluant la somme (2) rendue minimum on aura

(6) 
$$\min \mathbf{U} = \delta_p^2 - (yy) - \sum_{h=0}^p \mathbf{A}_p(y\varphi_h),$$

d'où

(7) 
$$\delta_p^2 = \delta_{p-1}^2 - \Lambda_p (y \varphi_p).$$

C'est la formule qui permet d'apprécier l'ordre d'approximation obtenue avec l'expression (1).

Il est facile de construire un schéma de calculs suivant les formules (3), (5), (6). Mais nous laissons ce point de côté et remarquons seulement que le calcul de  $A_0 \varphi_0$  et  $\delta_0^2$ ,  $A_1 \varphi_1$  et  $\delta_1^2$ ,  $A_2 \varphi_2$  et  $\delta_2^2$ , ..., ne demandent que l'évaluation de (v) et  $(v^2)$ ; (x),  $(x^2)$  et (yx);  $(x^3)$ ,  $(x^4)$  et  $(yx^2)$ ; ...; respectivement.

Les considérations exposées ci-dessus sont susceptibles de généralisations diverses.

BALISTIQUE. — Application de la photographie sur plaque mobile à l'étude du mouvement des projectiles et en particulier à la mesure de leur vitesse. Note de MM. G. Foëx et J. Kampé de Fériet.

Pour établir la table de tir d'un obus il est nécessaire de connaître la vitesse initiale et la portée atteinte sous un angle de tir déterminé. Le procédé usuel de mesure des vitesses à l'aide des cadres-cibles associés à des chronographes Leboulengé-Bréger cesse d'être pratique lorsque l'on tire sous un angle supérieur à 30°. Il conduit soit à placer le deuxième cadre à une hauteur considérable (160<sup>m</sup> pour un obus tiré à 800 m/sec. sous 45°), soit à faire deux tirs distincts pour la détermination des vitesses et celle des portées.

Nous avons établi un procédé d'enregistrement photographique permettant de mesurer la vitesse sous n'importe quel angle de tir avec une précision comparable à celle que donnent les cadres-cibles. A. Un appareil photographique, monté comme une lunette de théodolite, est braqué sur la trajectoire de manière que l'axe optique de l'objectif soit perpendiculaire à celle-ci. L'image du projectile décrit, dans le plan de la couche sensible, une portion de droite x x'. La plaque est animée d'un mouvement rectiligne à peu près uniforme dont la direction y y' est perpendiculaire à x x' et dont la vitesse, réglable à volonté, est du même ordre de grandeur que celle de l'image du projectile.

Sur le cliché obtenu, les longueurs comptées parallèlement à xx' sont proportionnelles aux espaces parcourus par le projectile; la correspondance entre ces espaces et les longueurs mesurées sur le cliché est établie en photographiant sur plaque immobile une base de longueur connue. Les déplacements suivant yy' mesurent les temps, la graduation en temps étant fournie par les vibrations d'un diapason étalonné, enregistrées photographiquement

pendant le mouvement de la plaque.

Pour obtenir une impression photographique de la trajectoire dans les conditions normales du tir, sans éclairage spécial du projectile, nous procédons de la façon suivante : la plaque se déplace derrière un écran percé d'une fente étroite parallèle à xx'. Elle est impressionnée par la lumière du ciel pendant la durée du passage de chacun de ses points derrière la fente. Les régions sur lesquelles se forme l'image du projectile (moins lumineux que le ciel) sont moins exposées que les autres. La trajectoire de l'image apparaît, sur la plaque négative, sous l'aspect d'une trace claire inclinée sur xx'. En opérant avec une fente dont la largeur ne dépasse guère 10 fois la largeur de l'image du projectile, on obtient de façon régulière des traces assez contrastées pour permettre des pointés à  $0^{mm}$ , 1 près.

La fente est, par construction, perpendiculaire aux glissières qui guident le mouvement de la plaque. La méthode de mesure suppose donc que l'image du projectile se déplace parallèlement à la fente. Connaissant l'angle de tir, les coordonnées du canon et celles de l'appareil, on peut, à l'aide de cercles divisés, orienter la chambre photographique de manière que cette condition soit à peu près réalisée. Le relèvement du canon au moment du tir empêche qu'elle ne le soit de façon parfaite. Pour éliminer l'erreur qui en résulte, nous donnons à la fente la forme d'un trapèze dont les petits côtés sont inclinés à 45° sur les grands. La trace est limitée aux points où l'image du projectile rencontre les bords inclinés de la fente. Lorsque la fente est correctement orientée, les distances des extrémités de la trace aux bords correspondants du cliché sont égales. Dans le cas contraire, la mesure de ces distances permet de tenir compte du défaut d'orientation.

Des essais préliminaires, effectués à Gâvre en 1918 et 1919, ont montré

que la méthode pourrait s'adapter avec succès aux nécessités du tir (¹). Depuis lors, un appareil précis a été construit. Des mesures comparatives de vitesses ont été faites en 1924 et 1925 avec cet appareil et avec des cadres cibles. Pour les 40 coups enregistrés, la moyenne des valeurs absolues des écarts entre les résultats des deux méthodes dépasse à peine deux millièmes de la quantité mesurée.

Des mesures de vitesses ont été faites sous 35° (le plus grand angle de tir atteint pendant la période des essais) avec autant de facilité qu'en tir quasi horizontal.

B. Nous avons appliqué l'enregistrement sur plaque mobile à l'étude des phénomènes qui se produisent à la bouche, au moment du départ du projectile. Nous avons pu ainsi (²): mesurer la vitesse du front avant des gaz jusqu'à une distance notable de la bouche; déterminer la forme à un instant donné de la masse gazeuse qui s'écoule du canon; acquérir des données nouvelles sur la réinflammation des gaz combustibles de la poudre après leur mélange avec l'air; déterminer à chaque instant la position du projectile par rapport à la masse gazeuse; évaluer la vitesse de l'onde de bouche tout près du canon alors qu'elle est fortement condensée.

C. Photographie posée. — On peut orienter l'appareil de manière que le mouvement de la plaque soit parallèle à celui de l'image du projectile et donner à la plaque une vitesse égale à celle de cette image. On obtient alors une photographie posée du projectile en mouvement; le temps de pose est déterminé par la largeur de la fente. En le choisissant de l'ordre du millième de seconde nous avons obtenu dès 1919 de nombreux clichés d'une grande netteté. Ces clichés permettent : 1° d'évaluer l'angle que fait l'axe du projectile avec sa trajectoire; cet angle, généralement petit, atteint 45° sur l'une de nos photographies; 2° de voir, lorsque les conditions d'éclairage sont favorables, le sillage aérien du projectile.

<sup>(1)</sup> Les résultats de ces essais sont consignés dans divers rapports déposés aux archives de la Commission de Gâvre.

<sup>(2)</sup> Mémorial de l'Artillerie française, 4, 1925, p.280.

GÉODÉSIE. — Sur les mesures relatives de l'intensité de la pesanteur à Paris et à Strasbourg. Note de M. E. ESCLANGON, présentée par M. Émile Borel.

Au cours des années 1922, 1923, 1924, 1925, j'ai procédé, à l'aide des appareils que le Service géographique de l'Armée a obligeamment mis à ma disposition, à des observations aussi nombreuses que précises, à Paris et à Strasbourg, en vue de déterminer l'intensité relative de la pesanteur en ces deux stations. Le but de cette détermination était de créer à l'Observatoire de Strasbourg un centre principal de comparaison, en vue des mesures de la gravité en Alsace et dans les Vosges où se manifestent des anomalies particulièrement importantes, présentant en outre une distribution extrêmement singulière, par cela même d'un haut intérêt.

Le pendule employé est le pendule réversible et inversable de Defforges oscillant dans le vide. Avec une technique d'observation méthodique et bien étudiée, cet appareil comporte une précision très nettement supérieure à celle fournie par les pendules courts et légers fort employés actuellement, lorsqu'il s'agit d'obtenir des mesures rapides en un grand nombre de stations.

Au cours des travaux exécutés de 1922 à 1925, nous avons réalisé 174 séries d'expériences d'une durée de huit heures chacune et qui, en dehors de la valeur de la gravité à Strasbourg, nous ont fourni des résultats divers dont le détail sera donné dans un autre Recueil. La gravité à Strasbourg-Observatoire a été trouvée égale à celle de Paris-Observatoire, diminuée de o<sup>m</sup>, 00057. Après réduction au niveau de la mer, on trouve que la vallée du Rhin en Alsace est le centre d'une forte anomalie par défaut ( – o<sup>m</sup>, 00018) qui se relève rapidement et se transforme en anomalie par excès sur les Vosges.

Parmi les résultats accessoires, nous avons constaté que l'effet de la température sur la durée d'oscillation n'est pas sous la dépendance unique du coefficient de dilatation du pendule. Les variations avec la température, de l'élasticité des couteaux et des plans de suspension, des coefficients de frottement (roulement et glissement), jouent un rôle très notable, et en fait, sur l'appareil employé, l'effet thermique est légèrement différent suivant que le pendule oscille autour de l'un ou de l'autre couteau. Des mesures précises de la gravité exigent donc l'étude expérimentale de l'effet

thermique sur l'appareil employé (à moins d'opérer à température constante, ce qui est du reste possible).

Enfin l'examen des résultats met en évidence la conclusion suivante. En une même station les séries indépendantes, conduisant chacune à une détermination, fournissent toujours des résultats identiques quand elles correspondent à des dates très voisines (8 ou 10 jours par exemple); à des dates éloignées, cette concordance n'est plus assurée, bien que l'instrument ait pu rester au repos dans l'intervalle. Les écarts, comparés à la gravité, correspondraient à quelques millionièmes de sa valeur.

L'étude critique des résultats semblerait montrer que ces écarts devraient ou tout au moins pourraient être attribués aux variations de la gravité ellemême, abstraction faite des variations lunisolaires dont l'ordre de grandeur est plus faible. Le principe de la variabilité possible de la gravité doit être actuellement posé. Au \(\frac{1}{10000000}\) près, sa vérification est du domaine de l'expérience; mais, pour présenter toute la sécurité désirable, les observations doivent être entreprises sous une forme et avec des soins spéciaux, sur lesquels nous ne saurions nous étendre ici.

ÉLECTRICITÉ. — Nouvelles recherches sur le tube de Crookes. Note (1) de M. A. DAUVILLIER, présentée par M. M. de Broglie.

I. Disparition du gaz. — M. Gouy (²) a découvert en 1896 que si l'on chauffait la paroi d'un tube de Crookes ayant fonctionné, il y apparaissait de nombreuses bulles gazeuses. Campbell-Swinton (³) reprenant ces expériences, avec des tubes sans électrodes et des éprouvettes appropriées, montra que cette évolution gazeuse était confinée, en surface et en profondeur, au volume vitreux irradié par les rayons cathodiques primaires ou diffusés. Ces savants aboutirent à cette conclusion que ce gaz était celui disparu durant la décharge et que cet effet était la cause de la fatigue de la fluorescence.

Le mécanisme de cette absorption demeurait cependant obscur et la pénétration observée le rendait peu vraisemblable. Soddy et Mackenzie (4) montrèrent que des gaz rares absorbés pendant le fonctionnement ne se

<sup>(1)</sup> Séance du 12 octobre 1925.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 122, 1896, p. 775.

<sup>(3)</sup> Roy. Soc. Proc., 79, 1907, p. 134, et 81, novembre 1908, p. 453.

<sup>(4)</sup> Roy. Soc. Proc., 80, novembre 1907, p. 92, et Journ. Röntg. Soc., 4, 1908, p. 46.

retrouvaient pas dans le verre. Pohl (¹) réussit à faire apparaître des bulles semblables en faisant pénétrer du sodium, par électrolyse à chaud, au voisinage de la surface. Ces auteurs admirent que les bulles étaient dues à la décomposition thermique de carbonates et de sulfates présents dans le verre sous l'influence des rayons cathodiques. Campbell-Swinton (²) montra cependant que l'effet persistait lorsqu'on évitait tout échauffement de la paroi et qu'un gaz rare disparu pouvait s'y retrouver.

Il nous a semblé qu'une expérience très simple serait susceptible d'éclaircir cette question: elle consiste à irradier dans un vide très élevé, par des rayons cathodiques homogènes, des éprouvettes de différents verres, en évitant toute lueur bleue (lumière négative) et toute décharge ionique. Nous avons utilisé à cet effet un appareillage déjà décrit (³). Les éprouvettes furent découpées dans les cols post-cathodiques de tubes en verre alcalin ayant présenté l'effet. La fluorescence verte (due à la présence de manganèse) disparaissait après une demi-heure d'irradiation, puis le verre se colorait en brun violacé. L'effet, d'abord faible après la fatigue, devenait d'autant plus marqué que la coloration était plus accentuée.

Des lamelles de microscope ne présentant aucune fluorescence visible montrèrent la même coloration et le même effet. Ces colorations sont internes : elles sont insensibles à l'action de l'eau régale. Elles disparaissent facilement par chauffage sans thermoluminescence (à l'inverse du quartz) en faisant place aux bulles. La fusion in situ (par les rayons cathodiques) du verre coloré fait apparaître quelques bulles qui se dégagent aussitôt.

D'après une hypothèse antérieure (\*) la coloration est due à la mise en liberté d'atomes alcalins par destruction des ions négatifs et passage de l'électron libéré par un ion positif voisin. L'évolution gazeuse qui résulte du chauffage provient de la décomposition du verre par l'élément alcalin. Elle est donc indépendante de l'absorption du gaz et de la fluorescence (\*).

<sup>(1)</sup> Deut. Phys. Ges. Ver., 11, 1909, p. 155.

<sup>(2)</sup> Journ. Röntg. Soc., 3, 1907, p. 124, et 5, 1909, p. 59.

<sup>(3)</sup> La Technique des Rayons X, p. 86, fig. 40. L'appareil est construit en pyrex. La pompe à condensation à deux étages admet un vide primaire de plusieurs centaines de baryes qui fut réduit à une barye. Les éprouvettes fixées sur l'anticathode étaient irradiées sous 30 KV avec une densité de 0,1 mA/cm². Le foyer rectangulaire avait 0°m²,5. Les filaments de tungstène étaient thoriés ou barytés pour mieux observer la fluorescence des verres.

<sup>(4)</sup> Comptes rendus, 171, 1920, p. 627 et 747.

<sup>(5)</sup> Cette évolution de bulles gazeuses présentée par les verres alcalins rend souvent impossible la réparation des tubes à rayons X à gaz. On peut remédier aisément à cet

Il est néanmoins possible que la surface du verre sur laquelle il y a aussi mise en liberté d'éléments électropositifs joue un rôle appréciable dans l'absorption du gaz, par fixation chimique de celui-ci. Cependant la majeure partie du gaz disparu provient, à notre avis, de la polymérisation qui s'effectue dans la lumière négative.

II. L'espace obscur de Crookes. — On sait qu'il est possible de produire dans un tube de Crookes un espace obscur secondaire au voisinage d'une électrode isolée ou de la paroi en les portant à un potentiel négatif par rapport à celui de la lumière négative. Cette charge peut, par exemple, s'effectuer par impact d'un faisceau cathodique dévié magnétiquement. Certains points d'une surface de verre ainsi bombardée deviennent la source de nouveaux faisceaux cathodiques lents et déliés, ce phénomène étant identique à celui que l'on observe dans les vides les plus élevés. Or, nous avons réussi à faire apparaître un afflux positif dans un tel espace obscur secondaire, en opérant dans le néon où l'afflux est particulièrement brillant. Cet afflux était trop lent pour donner naissance à un faisceau cathodique, mais il paraît être la cause générale des espaces obscurs, en accord avec une théorie précédemment esquissée (1). D'après celle-ci, cette région serait caractérisée par une raréfaction locale du gaz. Supposons, en effet, que la pression soit uniforme dans la lumière négative et que celle-ci soit la source de l'afflux. Elle peut être considérée comme une anode gazeuse émettant vers la cathode un grand nombre d'ions positifs. La charge spatiale positive ainsi créée entre les deux électrodes aura pour effet de repousser dans la lumière négative le surplus des ions positifs lents émis par celle-ci, et cette contre-pression donnera naissance à un équilibre d'où résulte précisément le bord cathodique net de cette lueur (2). L'existence de l'espace obscur doit donc être indépendante de celle d'un faisceau cathodique (3). L'étude de l'absorption éprouvée par un faisceau transversal de rayons X nous permettra la mesure de la densité du gaz.

inconvénient en encapuchonnant l'anticathode de manière à éviter le bombardement électronique de l'hémisphère actif.

<sup>(1)</sup> La Technique des rayons X, p. 14.

<sup>(2)</sup> Ce mécanisme serait analogue à celui qui a lieu au voisinage d'une cathode incandescente lorsque la charge électronique spatiale y fait retourner le surplus d'électrons lents émis.

<sup>(3)</sup> Il résulte de cette conception la possibilité de créer une triode à gaz en modulant au moyen d'une grille — placée dans l'espace obteur, au voisinage du bord de la lumière négative, et chargée à un potentiel variable par rapport à celle-ci — le courant d'ions constituant l'afflux et, par suite, l'intensité du faisceau cathodique principal.

OPTIQUE. — Sur un nouveau procédé de distinction entre les perles fines et les perles cultivées. Note (¹) de MM. C. Chilowsky et F. Perrin, présentée par M. J. Perrin.

Des procédés utilisés jusqu'ici pour distinguer les perles fines des perles cultivées à partir d'un noyau de nacre, les uns sont très laborieux, et les autres, insuffisamment sûrs, ne donnent que rarement la certitude qu'une perle est fine. Nous nous sommes proposé de faire la distinction en utilisant le trou percé dans la perle (canal), pour un examen optique direct de la matière voisine de son centre.

La structure d'une perle fine diffère de celle de la nacre ordinaire par la forme des couches, qui sont sphériques et concentriques, au lieu d'être approximativement planes. Mais dans les deux cas la lumière se propage facilement en suivant les couches cristallines, tandis qu'elle passe difficilement d'une couche à une autre : Si une couche est éclairée en un point elle s'illumine tout entière, les couches voisines restant sensiblement obscures. Il en résulte que si l'on éclaire fortement en un point la paroi du canal d'une perle fine, la lumière, suivant une couche sphérique, reviendra éclairer le point du canal symétrique par rapport au centre. Ce phénomène se produira jusqu'au voisinage immédiat du centre, où il sera même le plus marqué par suite du faible trajet qu'effectue alors la lumière.

Au contraire dans une perle cultivée, la lumière suivra une couche plane du noyau, et viendra marquer une strie lumineuse visible de l'extérieur sur la mince couche perlière qui l'entoure.

Dans l'appareil que nous avons réalisé pour appliquer ce principe, et auquel on peut donner le nom d'endoscope, l'éclairage d'un point du canal est obtenu en enfilant la perle sur un tube minuscule dans lequel arrive un faisceau lumineux intense qui vient se réfléchir sur un petit miroir à 45° en face duquel un trou est percé dans la paroi du tube. Pour observer d'autre part le retour de la lumière, un deuxième miroir également à 45°, mais en sens inverse, est fixé à l'extrémité du tube à environ un demi-millimètre du trou éclairant, et l'on regarde ce deuxième miroir au moyen d'un microscope.

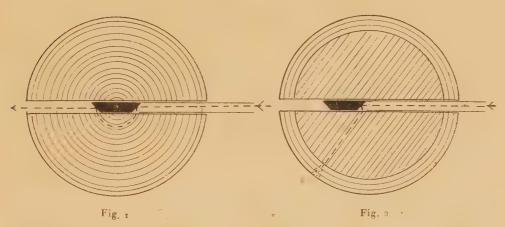
Le tube porte-miroirs est introduit par un des bouts du canal, et l'observation se fait par l'autre bout pendant qu'on déplace la perle le long

<sup>(1)</sup> Séance du 26 octobre 1925.

du tube. Dans ces conditions, on voit un maximum de lumière très vif au moment où les deux miroirs se trouvent à égale distance du centre de la perle, car alors et alors seulement, le miroir d'observation se trouve en face de l'endroit du canal où revient la lumière (fig. 1).

Ce maximum indique avec certitude que les couches sont sphériques jusqu'à quelques dixièmes de millimètre du centre, et que par suite la perle est fine.

Dans le cas d'une perle cultivée (fig. 2) on n'observe au contraire aucun maximum de lumière; l'éclat reste constant tant que les deux miroirs se déplacent dans le noyau de nacre. D'autre part on peut observer directement, lorsque le deuxième miroir se trouve en face, la couche de passage



qui entoure le noyau de nacre, et mesurer ainsi exactement l'épaisseur de la couche perlière.

L'examen extérieur de la perle, éclairée par l'intérieur, donne enfin un autre critérium de distinction : la perle fine apparaît uniformément brillante, tandis que des stries se marquent sur la perle japonaise.

En résumé on obtient donc : pour une perle fine, un maximum de luminosité au voisinage du centre par observation axiale, et l'absence de stries par observation extérieure; et pour une perle cultivée, l'absence de maximum par observation axiale, et la présence de stries nettes par observation extérieure.

Le procédé donnant ainsi deux critériums, l'un positif, l'autre négatif, tant pour la perle fine que pour la perle cultivée, la sécurité de distinction est absolue.

ÉLECTROCHIMIE. — Réaction secondaire dans la décharge des accumulateurs au plomb. Note de MM. C. FÉRY et C. CHÉNEVEAU, présentée par M. Paul Janet.

L'un de nous a présenté une nouvelle théorie expliquant le fonctionnement de l'accumulateur au plomb ('); cette théorie, contrôlée par des analyses chimiques des produits actifs contenus dans les plaques, conduit à la réaction réversible:

(1) 
$$Pb^2 + SO^4H^2 + Pb^2O^5 \rightleftharpoons Pb^2SO^4 + H^2O + 2PbO^2$$
.

Il nous a semblé intéressant de vérifier cette réaction par la mesure des variations du poids des plaques tant à la charge qu'à la décharge.

Pour cela, deux éléments d'essai ont été montés: l'un formé d'une plaque positive, supportée par le fléau d'une balance hydrostatique, et de deux plaques négatives fixes, et l'autre, de disposition inverse, ayant une négative suspendue à la balance et deux positives fixes. Par ce dispositif, on est assuré que la décharge est bien limitée par la plaque centrale soumise à la pesée et contenant un poids de matière active sensiblement moitié de celui des plaques fixes.

De plus, pour éliminer les variations de poussée du liquide électrolytique, dont la densité varie avec le débit, le volume du liquide a été pris assez grand pour que ces variations soient négligeables.

Voici les données numériques concernant ces éléments d'essai, et les résultats qu'ils ont fournis :

Poids de la matière active : positive, 105g; négative, 99g.

Décharge	***************************************	Variation pour 100										
en .	;	: Théorie										
ampères- Variation de poi heures à 1 amp. positive. négati	expérin	rentale.	double su	Ifatation.	Féry.							
8 5¢, 4 10¢, 9 5¢, 9 11¢	-,-	10,2 11,9	26,8 »	- 46,4 ».	-3,2 »	23,2						

On peut remarquer tout d'abord que ces résultats sont tout à fait en

<sup>(1)</sup> C. Fery, Recherches sur le fonctionnement chimique de l'accumulateur au plomb (Bull. Soc. Chim. France, 25, 1919, p. 223; Bull. Soc. Franç. Électric., 3º série, nº 77, 1919, p. 83).

désaccord avec ceux calculés par la théorie de la double sulfatation reposant sur la réaction réversible :

(2) 
$$Pb + 2SO^{4}H^{2} + PbO^{2} \Rightarrow PbSO^{4} + 2H^{2}O + PbSO^{4}$$
.

Cette théorie conduirait à un gain de 46,4 pour 100 pour la négative, après décharge, et de 26,9 pour 100 pour la positive.

Bien que plus voisins de la nouvelle théorie, les résultats expérimentaux s'en écartent assez pour que nous ayons pensé qu'une réaction secondaire puisse prendre naissance. Cette théorie nouvelle conduit en effet à un gain de 23,2 pour 100 pour la négative, après décharge, et à une perte de 3,2 pour 100 pour la positive qui passe de Pb<sup>2</sup>O<sup>5</sup> à 2PbO<sup>2</sup> en perdant O; or, l'expérience donne un gain de 11,9 pour 100 seulement pour la négative, et un gain de 5,6 pour 100 pour la positive, dans le cas d'une décharge de 9 ampères-heures.

L'explication de ces divergences est la suivante : on a supposé jusqu'ici, aussi bien dans la théorie de la double sulfatation que dans la nouvelle, que l'électrolyte est une solution d'acide sulfurique, ne pouvant céder que de l'hydrogène à la positive. En réalité, le liquide des accumulateurs peut être considéré comme une solution saturée de sulfate de plomb dans l'eau acidulée (¹).

La réaction (1) peut donc ne pas être la seule à se produire et, si le sulfate de plomb dissous s'électrolyse pendant la décharge, l'ion Pb en se portant sur le peroxyde Pb<sup>2</sup>O<sup>5</sup> donnera naissance à la réduction de ce corps; mais la litharge ainsi produite se sulfatera de suite. La réaction suivante se fera donc à la positive:

(3) 
$$Pb + Pb^2 O^5 + SO^4 H^2 = 2 Pb O^2 + SO^4 Pb + H^2 O.$$

Cette réduction par du plomb se traduit par un accroissement du poids de la plaque positive, tandis que la réduction par l'hydrogène conduit à une diminution de poids par perte d'oxygène: nous sommes donc en présence d'un résultat expérimental différentiel.

Remarquons en outre que le gain de la plaque positive est produit par du plomb amené de la négative par l'électrolyse; cette dernière éprouve aussi une variation de poids qui est la différence entre le gain dû à la fixation de

<sup>(1)</sup> M. P. Bary a indiqué, dès 1904, que la présence de SO+Pb dissous était nécessaire au fonctionnement de l'accumulateur (Bull. Soc. Franc. Électric., 3° série, n° 79, 1919, p. 304).

SO' et la perte provenant de la dissolution du métal de la négative qui joue le rôle d'anode pendant la décharge.

Ajoutons ensin que, sur 11g de plomb par ampère-heure, 7g, 72 fournissent le courant, le dixième subit une action locale de transformation en SO4Pb, et le reste est inattaqué.

Toutes ces considérations expliquent le désaccord apparent de l'expérience avec la formule (1) qui, complétée par la réaction secondaire (3) à la positive et l'action locale à la négative, devient tout à fait exacte; elles montrent que la théorie de la double sulfatation est, définitivement, à rejeter.

CHIMIE PHYSIQUE. — Méthodes permettant d'étudier les effets chimiques de l'étincelle électrique sur les gaz à basse pression. Note de M. Pierre Jolibois, présentée par M. H. Le Chatelier.

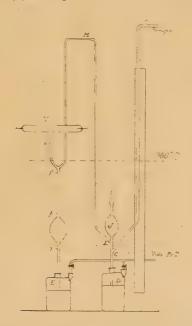
Nous avons pensé que, sous pression réduite, l'action chimique si complexe de l'étincelle électrique serait plus simple à étudier expérimentalement que dans les conditions de pression habituellement réalisées. Les phénomènes électriques corrélatifs de la décharge sont mieux connus à basse pression et susceptibles de mesures simples. D'autre part l'énergie mise en jeu est concentrée sur une quantité d'autant moins grande de matière que le gaz est plus raréfié.

Nous avons étudié une technique qui permet, en même temps que la mesure de l'énergie électrique dépensée, l'étude des variations chimiques subies par un système gazeux homogène.

Nous faisons passer, dans un tube-laboratoire V, un courant continu fournissant une énergie exactement égale au produit EI, de l'intensité I donné par un milliampèremètre, par le voltage E mesuré au moyen d'un voltmètre électrostatique. Dans une autre série d'expériences, l'effet électrique était dû à la décharge d'un condensateur de capacité C. La mesure du voltage aux bornes du tube, avant et après l'étincelle, donnait l'énergie empruntée au condensateur :  $W = \frac{1}{2} C(V_i^2 - V_R^2)$ .

La mesure de l'effet chimique produit par le passage de l'étincelle dans le tube V peut, pour certaines réactions, se déduire des variations de pression. C'est le cas, lorsque le système chimique étudié se transforme avec changement de volume. Pour étudier ce genre de réactions nous avons employé l'appareil figuré ci-contre. Le courant électrique produit passe dans

un tube à électrodes V relié à une jauge J dont le tube de mesure de niveau CA permet également la vidange et le remplîssage de l'appareil. Un système de robinets et de flacons remplis de mercure permet de dépasser les courbures L, C et β par le jeu d'un vide auxiliaire. Il en résulte que le tube V peut être isolé, ou bien mis en communication avec la jauge de Mac Léod séparée elle-même de l'appareil producteur de vide relié à A.



Soit u le volume du tube V jusqu'au repère  $\alpha$ , H le volume de la jauge, du tube-laboratoire et de la canalisation M. Si le gaz contenu dans V sous une pression p, se détend dans l'espace H, sa pression devient  $p'_1 = p_1 \cdot \frac{u}{H}$ ;  $\frac{u}{H}$  est une constante de l'appareil. La pression initiale étant  $p_0$ , la mesure de  $p'_1$  donnant immédiatement  $p_1$ , la comparaison de  $p_1$  avec  $p_0$  permet le calcul de l'action chimique subie par le gaz. Le montage décrit et l'expé-

non atteints par l'étincelle.

Nous avons également réalisé deux autres dispositifs pour vérifier les résultats obtenus par l'appareil décrit précédemment.

rience ainsi exécutée sont exempts d'erreurs dues à des espaces nuisibles

1. Si l'on fait éclater l'étincelle dans un récipient d'une dizaine de litres rempli du gaz à étudier, on peut, au moyen d'une pompe, recueillir les gaz et les analyser par voie chimique; ce procédé a l'inconvénient d'être lent et de nécessiter un espace nuisible de l'ordre de 1 pour 100.

2. Nous avons également fait usage d'un dispositif surtout applicable aux

substances liquides à la température ambiante.

Les vapeurs distillent sous pression réduite à travers le tube à décharge. L'expérience terminée, on condense le liquide à une température à laquelle la tension de vapeur est négligeable et l'on mesure la pression des gaz non condensables produits par la décharge; connaissant le volume total de l'appareil, on en déduit la masse totale des gaz produits pendant l'expérience.

Nous avons appliqué ces techniques nouvelles à l'étude de la décomposition du gaz carbonique et de l'eau, et nous avons déjà obtenu des résultats qui nous semblent intéressants.

CHIMIE ANALYTIQUE. — Sur une nouvelle méthode de grande sensibilité, pour la recherche, la séparation et le dosage du bismuth. Note (†) de MM. A. GIRARD et E. FOURNEAU, présentée par M. Roux.

L'un de nous, en collaboration avec M. Levaditi, a fait connaître des résultats de recherches analytiques ayant pour but d'éclairer le mécanisme de l'action spirillicide du bismuth (2).

La méthode de caractérisation et de dosage utilisée dans ces recherches et qui fait l'objet de la présente Note, permet d'isoler le bismuth de dilutions au milliardième et de caractériser le quart de microgramme.

On connaît la propriété que possède l'iodure de bismuth de donner avec les alcaloïdes naturels des complexes insolubles, fortement colorés en rouge. Si, au lieu de s'adresser à des alcaloïdes naturels qui doivent leur basicité à des atomes d'azote intranucléaires, on met en œuvre des bases de synthèse possédant un atome d'azote aminé convenablement substitué, les complexes iodobismuthiques obtenus possèdent une remarquable solubilité dans certains solvants organiques. C'est cette dernière propriété que nous mettons à profit pour effectuer la séparation du bismuth.

Nous avons préparé et étudié à cet égard les bases suivantes : tricéty-lamine, dicétylamine, diéthylcétylamine, hydrate de tétracétylammonium, éther monopalmitique du diisoamylaminopropanediol, éther palmitique du diisoamylaminoéthanol, éther palmitique du diéthylaminométhyl-tétradécylcarbinol, para-butyloxybenzhydrylamino, etc.

<sup>(1)</sup> Séance du 26 octobre 1925.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 180, 1925, p. 402.

De toutes ces bases, la plus intéressante au point de vue qui nous concerne, est l'hydrate de tétracétylammonium. Son iodobismuthate (C<sup>16</sup>H<sup>33</sup>)<sup>4</sup>NO.Bi'l<sup>3</sup> est, de tous, le plus fortement coloré; il est très soluble dans le benzène.

Si l'on agite un très petit volume d'une solution benzénique d'hydrate de cétylammonium avec une liqueur aqueuse même très diluée, renfermant une trace de bismuth et préalablement additionnée d'iodure de potassium, le complexe rouge se forme au contact des deux liquides, passe en solution dans le benzène qui vient surnager la liqueur aqueuse en se colorant fortement.

L'extraction, après un seul épuisement et une agitation d'une minute, est pratiquement totale. Si l'on effectue cette manipulation dans un tube, la couche benzénique peut être immédiatement comparée à une série de tubes témoins; sinon on peut la décanter avec soin, l'examiner dans un colorimètre ordinaire, soit encore dans un tube très étroit fermé par deux lames à faces parallèles pour rendre plus manifeste sa coloration. On peut également la concentrer, l'évaporer et examiner le résidu coloré au microscope.

Les matières organiques seront, dans tous les cas, détruites préalablement par un traitement aux acides sulfurique et nitrique, et le résidu évaporé à sec sera repris par une solution iodurée à 3 pour 100 dont nous donnons ci-après la formule.

La présence de sels ferriques, en mettant en liberté de l'iode qui colore la liqueur benzénique en brun, troublerait profondément la réaction si l'on ne prenait pas soin d'en annuler l'effet par addition d'un réactif renfermant par litre 200<sup>g</sup> de formiate de soude, 30<sup>g</sup> d'iodure de potassium, 5<sup>g</sup> de sulfite de soude cristallisé et 5<sup>cm³</sup> d'acide formique.

L'expérience nous a montré que l'emploi d'une telle solution permet de doser sans inconvénient le bismuth en présence d'un très grand excès de sels de fer; elle paraît agir par son action réductrice, les sels ferriques ne donnant plus en sa présence la réaction caractéristique des sulfocyanates.

La description du mode opératoire, la préparation de l'hydrate de tétracétylammonium, corps non encore décrit, ainsi que la purification minutieuse des réactifs, seront publiées ailleurs. CHIMIE ORGANIQUE. — Contribution à l'étude des huiles d'animaux marins, Squalène et Spinacène. Note (') de MM. Emile André et Henri Canal, présentée par M. Charles Moureu.

En 1906, le chimiste japonais Tsujimoto signala dans un Mémoire publié en japonais (²) que certaines huiles de foies de squales des mers d'Extrême-Orient contiennent une proportion élevée de carbures d'hydrogène; en 1916, il annonça dans un périodique américain (³) qu'il avait retiré du foie de deux petits squales, l'Ai-zamé, espèce de Centrophore encore indéterminée, et l'Heratsuno-zamé, Deania eglantina, un carbure d'hydrogène fortement non saturé qu'il appela squalène. Ce nouveau composé fut caractérisé comme un carbure hexaéthylénique, fournissant avec les acides chlorhydrique et bromhydrique un hexachlorhydrate et un hexabromhydrate bien cristallisés, dont les propriétés et la composition correspondraient aux formules : C³º H⁵o, 6 HCl et C³º H⁵o, 6 HBr.

Presque en même temps, en 1917, Chapman (\*) étudiait en Angleterre une huile de foie de squale du commerce de provenance portugaise contenant, elle aussi, un carbure d'hydrogène fortement non saturé, qu'il appela spinacène et auquel il attribua d'abord la formule C<sup>30</sup> H<sup>50</sup>, mais l'étude qu'il fit par la suite de certains de ses dérivés lui fit adopter la formule C<sup>29</sup> H<sup>48</sup>.

Tout dernièrement enfin, en 1924, Marcelet (5) a signalé que certaines huiles de squales, provenant des croisières du Prince de Monaco, contiennent aussi un carbure d'hydrogène qu'il considère comme identique au squalène de Tsujimoto.

La lecture attentive des publications de Tsujimoto et de Chapman porte à penser, soit que le squalène et le spinacène ne sont qu'un seul et même composé, soit encore que ces auteurs ont pris pour une espèce chimique définie un mélange de composés très voisins les uns des autres.

Les points de fusion qu'ils ont donnés pour les chlorhydrates de spinacène et de squalène sont assez peu précis. D'après Tsujimoto le chlorhydrate de squalène recristallisé dans l'acétone fond entre 112 et 125°, Marcelet indique, pour un produit brut simplement lavé à l'éther, 110°, et Chapman, pour un chlorhydrate recristallisé plusieurs fois dans le benzène, 120-126°. La teneur en chlore oscille suivant les auteurs entre 34,49 et 33,53 pour 100, fournissant pour le carbure initial les formules : C<sup>20</sup> H<sup>38</sup> et C<sup>30</sup> H<sup>50</sup>.

<sup>(1)</sup> Séance du 26 octobre 1925.

<sup>(2)</sup> Kôgyô-Kwagaku Zasshi (J. Chem. Ind. Tokio, 9, 1906, p. 953).

<sup>(3)</sup> Journ. Ind. Engin. Chem., 8, 1916, p. 890; 12, 1920, p. 64. (4) Journ. Chem. Soc. London, 111, 1917, p. 56; 113, 1918, p. 458.

<sup>(5)</sup> Campagnes scientifiques du Prince Albert Ier de Monaco, fasc. 58, 1924.

Nous avons pu nous procurer deux huiles de foies de squales riches en carbures d'hydrogène: l'une, celle du Scymnus licha, provenait partie du Portugal et partie de notre port de pêche de Saint-Jean-de-Luz; l'autre était une huile de foie de pèlerin, Cetorhinus maximus.

Tsujimoto a déjà étudié l'huile de foie de pèlerin et y a trouvé du squalène. D'autre part Chapman indique que l'huile de foie de Scymnus licha est une de celles dont il a retiré le spinacène. L'occasion nous était donc offerte de vérifier l'identité ou la différence des deux carbures.

Nous donnerons dans un autre Recueil les principaux caractères des deux huiles, et nous décrirons en détail la méthode qui nous a servi à extraire les carbures d'hydrogène qu'ils contenaient.

L'huile de Cetorhinus maximus a fourni un carbure fortement non saturé, facile à transformer en un chlorhydrate bien cristallisé. Par une série de cristallisations fractionnées dans l'acétone nous avons réussi à le scinder en deux produits différents: l'un, fondant à 107-108°, contenait 35,32 pour 100 de chlore, ce qui conduirait à lui attribuer la formule C<sup>28</sup>H<sup>46</sup>,6HCl; l'autre, beaucoup moins soluble dans l'acétone, fondait à 144-145° et sa teneur en chlore était de 33,90 pour 100, ce qui lui ferait attribuer la formule C<sup>30</sup>H<sup>50</sup>,6HCl.

Si nos recherches avaient été limitées à l'étude de cette seule huile, nous n'aurions pas hésité à affirmer qu'il existe un carbure de formule C<sup>28</sup> H<sup>46</sup>, et notre intention fut même de l'appeler cétorhinène.

L'étude de l'huile de Scymnus licha nous a obligé à plus de réserve. Nous en avons retiré un carbure qui a été étudié par la même méthode. Son chlorhydrate s'est dédoublé, lui aussi, en deux composés : l'un fondant à 107-108°, très soluble dans l'acétone bouillante, l'autre fondant à 143-145°, fort peu soluble dans ce dissolvant. Le premier contenait 33,92 pour 100 de chlore et le second 33,16 pour 100, de telle sorte que l'on devrait leur attribuer respectivement les formules  $C^{30}H^{50}$ , 6HCl et  $C^{31}H^{52}$ , 6HCl.

Nos recherches, limitées à cette seule huile, nous auraient, cette fois encore, amené à affirmer l'existence d'un nouveau carbure de formule C<sup>31</sup> H<sup>52</sup>, le scymnène.

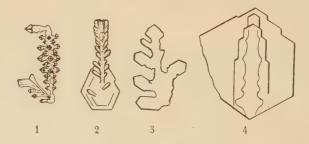
Les résultats comparés de l'une et l'autre étude nous ont gardés des conclusions trop hâtives. Les faits qui restent acquis sont que les deux chlor-hydrates de spinacène et de squalène peuvent être dédoublés en deux constituants, dont la solubilité, le point de fusion et la teneur en chlore sont

différents. Le composé fondant le plus bas est le plus soluble dans l'acétone et le plus riche en chlore. Nous avons constaté avec surprise que les deux chlorhydrates de spinacène et de squalène qui fondent à 107-108°, peuvent être mélangés sans que leur point de fusion s'abaisse, bien que leurs compositions chimiques ne soient pas identiques. Il n'en est pas de même cependant des deux composés qui fondent à 143-145°; le point de fusion de leur mélange est seulement de 139-140°.

Nous estimons pouvoir conclure de ces faits que le spinacène et le squalène ne sont pas des espèces chimiques définies. Leur étude nécessite de nouvelles recherches, qui s'annoncent longues et difficiles, comme le furent celles qui ont permis, au cours de plus d'un siècle, d'étendre peu à peu nos connaissances sur les acides gras.

# CRISTALLOGRAPHIE. — Sur la cristobalite. Note de M. Louis Longchambon, présentée par M. Fred Wallerant.

I. La cristobalite, maintenue entre 870 et 1470° dans le solvant qui lui a permis de cristalliser, se dissout peu à peu, le solvant s'appauvrissant en silice par suite de la cristallisation de la forme stable, la tridymite. En suivant cette deuxième phase de la cristallisation au moyen de nombreux prélèvements successifs examinés au microscope, j'ai observé une orientation des cristaux naissants de tridymite sur la cristobalite en voie de dissolution. Les figures ci-dessous, dessinées à la chambre claire, montrent, en



1 un cristal normal de cristobalite avec les macles caractéristiques; en 2 un cristal de même forme générale, mais dont les arêtes sont émoussées par la dissolution et qui est transformé, dans sa partie inférieure, en tridymite ayant mêmes directions d'extinction; en 3 et 4 des accolements maclés montrant encore les squelettes de cristobalite.

Les molécules de la cristobalite paraissent pouvoir s'arranger suivant le

réseau de la tridymite non pas subitement comme dans le polymorphisme direct, mais d'une façon continue sans cependant passer en dissolution, comme si l'attraction du nouveau réseau amorcé en un point et orienté sur la cristobalite les enlevaient une à une de leur position d'équilibre devenue instable. On a donc là, par suite d'une parenté cristallographique entre les deux formes, un cas de polymorphisme indirect orienté, intermédiaire entre les deux modes classiques de polymorphisme.

La quasi-identité des deux réseaux doit se traduire par des densités analogues: j'ai indiqué 2,27 pour la tridymite et 2,34 pour la cristobalite; mais l'accord est beaucoup plus satisfaisant si l'on compare les densités à la température où se fait l'accolement. Il suffit de corriger les densités à froid en tenant compte des dilatations linéaires qui sont de 1,05 pour 100 pour la tridymite et de 1,76 pour 100 pour la cristobalite entre 0 et 1000°. Les densités à 1000° deviennent alors 2,20 et 2,22.

II. Dans ma dernière Note (¹), j'indiquais, à la suite de Fenner, que le quartz dans les solvants habituels, entre 870 et 1470°, donne immédiatement de la tridymite sans passer par la forme instable. J'avais moi-même obtenu ce résultat dans plusieurs essais; j'ai constaté depuis que la non-apparition de la cristobalite provenait des conditions particulières à ces essais. Afin de définir exactement le mode opératoire, j'opérais toujours sur des poudres de quartz triées au tamis et exemptes de grains impalpables : dans ces conditions la dissolution est lente et la cristobalite peut ne pas apparaître, la tridymite ayant le temps de cristalliser. Au contraire la cristobalite apparaît toujours si l'on opère avec du quartz pulvérisé et non tamisé, la dissolution rapide des grains impalpables amenant le solvant à sursaturation.

III. M. Weil, en examinant des cristaux naturels, a constaté que la transformation de la cristobalite vers 200° se fait à température constante pour chaque cristal ou partie de cristal (²). Mais il s'agit là de cristaux non homogènes et dont nous ne connaissons pas la pureté. J'avais moi-même, et en utilisant comme Mallard le microscope polarisant, observé avec soin ce point de transformation sur la cristobalite de synthèse en cristaux parfaitement homogènes et obtenus dans des conditions bien définies. J'ai indiqué que cette transformation est sujette à des retards fortuits; si l'on observe par exemple une dizaine de cristaux dans le champ du microscope, et si l'on

<sup>(1)</sup> L. Longchambon, Comptes rendus, 180, 1925, p. 1855.

<sup>(2)</sup> Weil, Comptes rendus, 180, 1925, p. 1949.

note l'ordre des transformations, on constate qu'au refroidissement cet ordre est totalement changé, et qu'il change encore à chaque nouvelle transformation. Mes observations s'écartent donc de celles de M. Weil; elles ne confirment pas cependant d'une façon nette les conclusions de Fenner; celui-ci notait seulement la température moyenne de transformation d'un lot de cristaux et avait observé une variation de cette température moyenne en fonction de la température la plus élevée à laquelle la cristobalite avait été portée. Or cette variation systématique est nettement inférieure aux écarts que présentent les transformations des cristaux d'un même lot ayant subi un traitement thermique homogène; ces écarts vont en effet de 170 à plus de 250°, et cela aussi bien pour des cristaux obtenus à 500° qu'à 1600°. Ce point mérite d'être repris, car l'on sait que le retard à la transformation de la cristobalite est l'un des meilleurs arguments de la théorie de l'allotropie de Smits.

GÉOLOGIE. – Sur l'extension et les affinités des faunes fossiles de l'Indo-Chine. Note (1) de M. Fromager, présentée par M. Ch. Depèret.

Dans une précédente Note, j'ai indiqué la succession stratigraphique des divers étages primaires, secondaires et tertiaires du centre de l'Indo-Chine.

Je résumerai maintenant la distribution géographique de ces faunes et leurs affinités avec diverses régions de l'Europe, de l'Asie et de l'Amérique.

Le Silurien paraît avoir recouvert toute la partie centrale du Laos et de la Chaîne annamitique. La présence de *Dalmanites cf. socialis* Barr., représenté par un jeune individu que sa conservation médiocre empêche d'identifier parfaitement avec l'espèce de Bohême, souligne la prodigieuse extension de la faune du Silurien inférieur de l'Europe centrale.

Comme au Silurien, les faciès du Dévonien inférieur et moyen sont les mêmes en Annam et au Laos. La faune, tout comme celle du Yunnan, présente de remarquables affinités avec celle du Dévonien rhénan et s'éloigne considérablement de celle du Dévonien tonkinois à affinités américaines. La partie supérieure du système, gréseux en Annam, calcaréo-schisteux au Laos, semblerait indiquer l'existence d'un bombement sur l'emplacement de la Chaîne annamitique et d'une partie de l'Annam.

<sup>(1)</sup> Séance du 26 octobre 1925.

Le Tournaisien présente les caractères d'un dépôt transgressif; ses conglomérats schisteux de base ont dû recouvrir toute l'Indo-Chine centrale. Les sédiments viséens sont surtout localisés de chaque côté de la Chaîne annamitique : leurs faciès sont aussi différents que leurs faunes. Le niveau à *Productus giganteus*, bien connu depuis l'Europe occidentale jusqu'au Turkestan, a été trouvé pour la première fois en Indo-Chine, je l'ai suivi sur plus de 160km à la bordure occidentale de la Chaîne annamitique.

Au Moscovien j'attribue une série de grès, avec mauvaises empreintes de végétaux, passant latéralement à l'Est et au Nord-Est à des poudingues argileux, qui représentent sans doute une ligne de rivage. Ces grès, que nous n'avons pas retrouvés en Annam, sont disposés au Laos de la même façon que les dépôts viséens sur lesquels ils transgressent vers l'Ouest et le Sud-Ouest. Leur position entre les sédiments non plissés du Viséen et de l'Ouralien semble fixer sur leur âge.

Avec l'Ouralien, la mer recouvrit à nouveau presque toute l'Indochine du Centre. La faible étendue occupée par les grès supposés moscoviens contraste avec l'immense extension des Calcaires à Productus et m'oblige à considérer cette formation comme transgressive malgré l'absence de poudingues à sa base. La similitude des faunes du Viséen du Laos et de l'Europe, se remarque encore dans l'Ouralo-Permien, caractérisé, depuis les Alpes Carniques jusqu'au Japon, par une proportion d'espèces identiques considérable, dont beaucoup ont subsisté pendant toute la durée de l'Anthracolithique. Après les dépôts des calcaires à Sumatrina Innae Volz, c'est-à-dire après le Permien supérieur, une émersion du Centre de l'Indochine qui apparaît comme totale se produisit. Une érosion intense sépare en effet le Permien des poudingues triasiques, qui sont transgressifs sur toutes les formations antérieures. Au Laos, dans la Chaîne annamitique et à sa bordure orientale, les dépôts secondaires sont partout détritiques. Leur partie supérieure, imprégnée de sel, est une formation lagunaire.

Les derniers dépôts sédimentaires connus, attribués en Mio-pliocène à cause de leur flore, se sont sans doute déposés dans quelques lacs alignés suivant une ancienne fracture à la bordure orientale de la Chaîne annamitique.

BOTANIQUE. — Sur la cytologie des Mousses. Note (1) de M. Jean Motte, transmise par M. Flahault.

La cellule des Muscinées a été jusqu'à présent peu étudiée, sans doute en raison de sa petite taille; nous nous sommes proposé de l'examiner sous ses différents aspects. Nous publions ici quelques résultats obtenus par l'examen vital de l'appareil végétatif et de l'appareil reproducteur mâle des espèces suivantes: Rhynchostegium megapolitanum Br. Eur.; Hypnum fluitans L.; Mnium punctatum L.; Funaria hygrometrica Hedw.

- 1. Chloroplastes. Ils existent déjà dans la spore (R. Megapolitanum) bien avant sa mise en liberté. Ils se retrouvent, sous une forme très réduite, mais néanmoins chargés de chlorophylle dans la cellule génératrice apicale (2) (H. fluitans, M. punctatum). Ils passent sous cette forme dans les jeunes feuilles où ils s'accroissent et se chargent d'amidon (R. megapolitanum, M. punctatum). Ils existent dans les paraphyses dès le début de leur évolution. Ils s'y divisent activement d'abord, puis disparaissent en se déformant. Ils affectent alors souvent des formes filamenteuses, granuleuses, ou en chapelet (M. punctatum). Dans les authéridies ils existent aussi dès le début de l'évolution de l'organe. Puis la cellule initiale donne en se divisant un massif cellulaire dont la couche superficielle seule conserve des plastes normaux (M. punctatum, F. hygrometrica). Dans les cellules profondes les chloroplastes s'étirent parallèlement au noyau, prenant l'aspect de chondriocontes typiques plus ou moins varigueux, sans doute à cause des grains d'amidon en voie de disparition qui y sont contenus (M. punctatum).
- 2. Vacuoles. Toujours arrondies partout où nous les avons vues. Elles existent dans la spore où nous avons pu les colorer par le rouge neutre (R. Megapolitanum). On les retrouve dans la cellule apicale de la tige où elles sont parfaitement visibles sans coloration grâce aux corpuscules intra-vacuolaires mobiles qu'elles contiennent (M. punctatum, H. fluitans). On les retrouve encore dans les cellules des feuilles, avec des dimensions très variées, les plus petites étant les plus chromaffines pour le rouge neutre (R. Megapolitanum), et pour le violet neutre (H. fluitans). Dans l'an-

<sup>(1)</sup> Séance du 26 octobre 1925.

<sup>(2)</sup> Cf. P. Dangeard, Plastes et cytosomes chez le Fontinalis antipyretica (Bull. Soc. Bot. Fr., 5° série, 1, 1925, p. 5).

théridie, elles ont des dimensions à peu près constantes et prennent le rouge neutre sans différence sensible de coloration (F. hygrometrica).

3. Granulations intracytoplasmiques. — Difficiles à voir partout où les chloroplastes sont abondants (spore mûre, cellule de feuille âgée). On les reconnaît, au contraire, très facilement dans la cellule apicale de la tige (H. fluitans, M. punctatum), dans les cellules de la paroi de l'anthéridie (F. hygrometrica) et dans les paraphyses âgées, au moment où les chloroplastes se résorbent. Dans ce dernier cas on peut mettre en évidence la nature graisseuse de certaines d'entre elles par le Sudan III. Toutefois, la plupart (provenant de la désagrégation des plastes ou préexistant dans la cellule) ne se colorent pas (M. punctatum).

PHYSIOLOGIE. — Sur la genèse de la contraction rythmique du cœur. Note (¹) de M. F. Henrijean, présentée par M. d'Arsonval.

Les théories actuelles de la contraction et du rythme cardiaques sont insuffisantes.

Le rythme de l'E. C. G. du cœur arrêté est exactement celui du cœur qui se contracte et ni l'un ni l'autre des facteurs invoqués jusqu'à présent dans les théories du rythme ne peut intervenir. Le rythme a sa cause dans les éléments mêmes du cœur arrêté.

Les phénomènes électriques du cœur primitif représentés par l'E. C. G. du cœur arrêté doivent être considérés comme les excitants de la contraction du cardiaque. L'onde P précédant la contraction auriculaire détermine celle-ci et les ondes R, S, T sont en rapport direct avec la contraction ventriculaire.

Les nœuds fonctionnent à la façon de condensateurs minuscules de charges différentes; ils peuvent s'influencer réciproquement et déclancher la contraction de l'une ou l'autre partie du cœur.

Les charges se mesurent par la grandeur des ondes qu'elles produisent. Dans les conventions ordinaires, i millivolt correspond à i centimètre de déplacement de la corde du galvanomètre. L'onde P provenant du noyau de Keith et Flack est la plus petite; les ondes R et T provenant du nœud Tawara et du reste de l'appareil de commande sont plus hautes et de grandeur à peu près égales (²).

<sup>(1)</sup> Séance du 12 octobre 1925.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 180, 1925, p. 1703, fig. II.

La succession rythmique des ondes P, R, T est celle qui est la plus généralement observée, aussi dit-on que l'excitation part du nœud sinusal, qu'elle gagne ensuite le nœud de Tawara pour passer après par le faisceau de His dans l'appareil et les fibres qui se trouvent dans les ventricules. La rythmicité est une propriété fondamentale de ces organes. Lorsqu'on sectionne le faisceau de His, les contractions ventriculaires deviennent plus rares. On dit alors que le nœud de Tawara reprend la fonction du nœud sinusal, ce rythme est lent; lentes sont aussi les pulsations nodales. On dit également que des nœuds situés plus bas suppléent en cas de déficience du nœud de Tawara ou quand les branches du His sont sectionnées, et c'est le cas pour les fragments isolés de muscle cardiaque.

On distinguait les excitations nomotropes ou hétérotopes suivant qu'elles provenaient, croyait-on, des nœuds dans l'ordre normal ou qu'elles naissaient en d'autres points du système. En réalité, l'excitation part toujours du nœud de Tawara, elle devient seulement plus fréquente, lorsque l'excitation sinusale atteint un nœud normalement sensible. Le nœud de Tawara, comme un condensateur dont la décharge est activée par une excitation venue de plus haut, se décharge plus rapidement, mais la rapidité de la décharge peut encore varier suivant le degré de charge du condensateur qui la reçoit, comme elle peut varier au niveau des nœuds par modification des charges ou des résistances.

A la suite d'un grand nombre d'expériences, nous avons constaté que les ondes P ne sont pas celles qui provoquent les contractions ventriculaires. Elles les accélèrent seulement.

La puissance du nœud de Tawara et sa sensibilité à l'excitation sinusale peuvent changer. Dans certaines expériences nous avons compté jusque 20 ondulations P avant d'observer une onde R. Le bloc vrai, celui qui est consécutif à la section, est toujours du type 2.1, c'est-à-dire deux pulsations auriculaires pour une ventriculaire; il donne la mesure de l'action accélératrice du nœud sinusal. Celui qui est dû soit à l'action du X, soit à celle du chloroforme, n'est pas, en réalité, dû au blocage du faisceau de His, mais bien à une action sur le nœud de Tawara qui agit alors beaucoup moins qu'après la simple section du faisceau. Le bloc est de types 1.3, 1.4, 1.8 et plus, comme si la charge du Tawara était diminuée.

Le ralentissement du cœur par l'excitation de X peut, avec une excitation légère bien dosée, avoir le type du bloc réel, c'est-à-dire 1.2. Ce bloc disparaît, nous l'avons vu, par excitation du sympathique. Les électrolytes K et Ca ont des actions différentes sur les nœuds (et par suite sur les E.C.G.)

dont la sensibilité à ces électrolytes est spéciale pour chacun. Ces électrolytes agissent sur l'E. C. G. pour lui donner, le Ca, le type sinusal PRT et le K le type nodal RPT.

Le vague agissant plus sur le Tawara, le sympathique plus sur le Keith et Flack.

Ces actions dépendront aussi des conditions spéciales dans lesquelles peuvent se trouver momentanément les nœuds comme en témoignent les expériences où nous excitions, simultanément, les vagues et les sympathiques.

La contraction rythmique normale du cœur dépend de l'action de centres agissant comme des condensateurs : la décharge du nœud de Tawara produit l'excitation qui provoque la contraction des ventricules; celle du nœud de K et Fl agit sur le tissu moins différencié de l'oreillette et sur le nœud de Tawara dont elle accélère la décharge.

Les électrolytes et aussi des corps comme l'éther et le chloroforme peuvent modifier la « capacité », c'est-à-dire l'activité et la sensibilité des nœuds.

Nous devons admettre que le Ca et la respiration agissent pour donner des électrocardiogrammes de type sinusal. Le K, le chloroforme donnent des électros de type nodal. Le chloroforme agit presque instantanément pour ramener la sensibilité du vague disparue après intoxication par l'adonidine. Les E. C. G. formés dans ce cas sont de type sinusal ou nodal les actions opposées prédominant alternativement.

ZOOLOGIE. — Les formes épitoques des Euniciens (Annélides polychètes). Note de M. L. Fage, présentée par M. Ch. Gravier.

L'existence de formes épitoques pélagiques, généralement appelées Palolos, et essaimant régulièrement, chaque année, suivant un rythme lunaire rigoureusement défini, est établie depuis longtemps pour quelques Euniciens des mers chaudes. Nos pêches nocturnes à la lumière, faites soit à Banyuls-sur-Mer, avec Racovitza, soit à Concarneau, avec R. Legendre, montrent que certaines espèces de nos côtes subissent aussi, au moment de la reproduction, des modifications profondes qui en font de véritables formes épitoques, essaimant en surface.

Chez les Staurocephalus qui, notamment par la brièveté de leur corps à segments peu nombreux (60 à 80), s'opposent à la plupart des autres

Euniciens, l'épitoquie est caractérisée par le grand développement des yeux, l'allongement considérable des soies et la présence de soies composées en arête effilée qui font défaut aux individus atoques. On constate, en outre, sur toute la longueur du corps, une réduction des muscles longitudinaux et du tube digestif, tandis que les cellules sexuelles envahissent la cavité générale. Nous avons trouvé en cet état les S. atlanticus et Rudolphii (') dans le plancton de Concarneau en 1922, 1923 et 1924, uniquement au premier quartier des lunes de juin ou de juillet, sauf le 4 août 1923, dont la pêche coincidant avec le dernier quartier de la lune

de juillet, nous donna six individus de l'une et l'autre espèces.

Chez les autres Euniciens que nous avons observés nageant à la surface (Eunice Harrassii (2) et E. vittata, Lysidice Ninetta, Nematonereis unicornis, Lumbriconereis Latreilli), les cellules sexuelles n'occupent qu'une partie limitée du corps. Celui-ci comprend, en effet, trois régions distinctes : une région antérieure atoque, dans laquelle les éléments génitaux ne pénètrent pas, qui peut mesurer, dans certains cas, un quart de la longueur totale et n'est en aucune façon transformée; une région épitoque, différemment colorée par les produits sexuels dont elle est remplie et qui est le siège des modifications que nous allons signaler; enfin, une courte région terminale, stérile; qui demeure sans changement. Au contraire de ce qui a lieu chez les Staurocephalus, dans la région épitoque, les soies n'augmentent ni de taille ni de nombre, mais une suractivité excrétrice considérable analogue à celle que nous avons décrite chez les Polyophtalmus pélagiques (3); se manifeste par une abondante production de pigment dans les cellules sexuelles colorées en rouge, en vert ou en violet; dans l'organe pigmentaire parapodial, dont la sécrétion peut alors envahir même l'âme des soies (E. vittata); autour de la chaîne nerveuse, dont la gaine pigmentaire augmente de volume; dans le péritoine qui élabore en masse, chez le Lumbriconereis Latreilli, des grains d'excrétion noirâtres, tombant dans le cœlome et s'infiltrant entre ce qui subsiste des muscles longitudinaux et la cuticule. Ces muscles, en effet, si puissants et si robustes dans la partie antérieure du corps, sont ici extrêmement réduits; il en résulte une très grande fragilité de la région sexuée, attestée d'ailleurs par le nombre important d'immatures en voie de régénération que l'on peut capturer à mer basse. Les

<sup>(1)</sup> Voir P. FAUVEL, Bull. Soc. zool. France, 48, 1923, p. 306.

<sup>(2)</sup> R. Herpin a également observé l'essaimage de cette espèce à Cherbourg (Comptes rendus, 179, 1924, p. 1431).

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 180, 1925, p. 2081.

essaimages auxquels nous avons assisté se sont montrés trop pauvres en individus et trop peu nombreux pour nous permettre d'en fixer le rythme.

Mais nos observations montrent que l'épitoquie, que l'on considérait jusqu'ici comme exceptionnelle dans la famille des Euniciens, s'y présente avec une certaine fréquence et suivant deux types bien différents. L'un, qui est du type le plus habituel aux autres Polychètes, est réalisé chez les Staurocephalus; l'autre, plus spécial, se produit, sur nos côtes, chez les espèces citées plus haut. Tandis que les premiers, dont le corps entier est bourré d'œufs ou de sperme, ne pourraient survivre à la ponte qu'au prix d'une réparation sur place de tout l'organisme, la localisation des transformations dont les autres sont le siège, et qui laisse une importante région du corps intacte avec tout son pouvoir de régénération, rend probable une survie de l'animal, après autotomie de la partie postérieure, vidée de ses produits sexuels. Ainsi le cas des Palolos, qui appartient à ce second type, et où cette autotomie, suivie de régénération est de règle, se trouve éclairé par les faits que nous venons de rapporter.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — Contribution à l'étude de l'hématoporphyrine.

Note de M. René Fabre, présentée par M. L. Guignard.

L'hématoporphyrine a fait l'objet de nombreux travaux destinés soit à en fixer les caractères physiques, soit à en établir les propriétés biologiques. Au cours de ces dernières années, plusieurs auteurs ont fait d'intéressantes études à ce sujet; il convient, en particulier, de signaler les déterminations spectrophotographiques de la fluorescence de ce pigment par Dhéré et Van der Bom (1) et les recherches dans le domaine physiologique de Derrien, Policart et leurs collaborateurs (2).

Nous avons songé à utiliser la technique spectrophotométrique de détermination de la répartition de l'intensité dans le spectre de fluorescence (³) pour établir un document nouveau susceptible de permettre l'identification de l'hématoporphyrine dans divers produits de l'organisme.

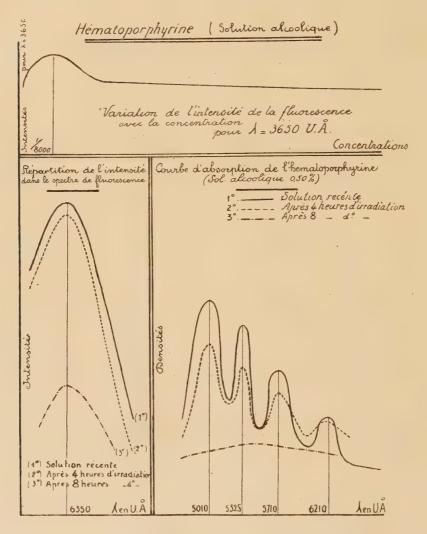
Les déterminations ont été faites au moyen de solutions dans l'alcool absolu d'hématoporphyrine cristallisée préparée d'après la méthode de Willstätter. On sait qu'une telle solution présente le caractère de fluorescence jusqu'à la dilution de  $\frac{1}{5} \times 10^7$ , et il

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 179, 1924, p. 351.

<sup>(2)</sup> C. R. Soc. Biol., 1924-1925, passim.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 178, 1924, p. 6.

nous a été possible d'effectuer des mesures suivant la technique publiée antérieurement ( $loc.\ cit.$ ) jusqu'à la dílution de  $\frac{1}{5} \times 10^5$ . Le maximum de la courbe est apparu constamment à  $\lambda$ : 6350 U.Å., les déterminations ayant été pratiquées de  $\lambda$ : 6100 à  $\lambda$ : 6700 U.Å. Si l'on compare les résultats obtenus aux diverses dilutions, on constate que le maximum de l'intensité de fluorescence apparaît à la dilution de  $\frac{1}{8000}$  environ;



la courbe représentant les variations de cette intensité peut être utilisée pour effectuer des dosages d'hématoporphyrine dans de nombreux cas.

Par exemple, il nous a été possible de doser l'hématoporphyrine mise en évidence par Derrien dans les glandes de Harder du rat blanc.

Pour celà, les glandes broyées avec du phosphate de soude sec sont triturées avec

un ou deux dixièmes de centimètre cube d'acide phosphorique titré et quelques gouttes d'alcool. On ajoute ensuite la quantité calculée de potasse alcoolique incolore, préparée avec de l'alcool déaldéhydé, de façon à obtenir la neutralité exacte.

Le phosphate précipite et il reste une solution alcoolique neutre d'hématoporphyrine, que l'on sépare par centrifugation. Le résidu est lavé à deux reprises avec un ou deux centimètres cubes d'alcool, et le volume de la liqueur est exactement noté. Il suffit dès lors de comparer l'intensité de la fluorescence de celle-ci, pure et diluée à  $\frac{1}{2}$ , avec celle de solutions de titre connu, pour avoir une idée fort précise du taux d'hématoporphyrine dans cet organe.

Les résultats fournis par dix expériences oscillent entre 1,25 et 1,50 × 10<sup>-5</sup> gr., pour les deux glandes d'un poids total moyen de 0<sup>g</sup>,18. Nous n'avons pas constaté de différences sensibles au cours du rachitisme expérimental.

Cette détermination spectrophotométrique est beaucoup plus sensible que celle permettant l'établissement de la courbe d'absorption dans le visible de la solution alcoolique de ce pigment; on peut s'en rendre compte aisément par l'étude que nous avons faite de l'altération de cette solution, soumise au rayonnement complet d'un brûleur à mercure de H. George. Cette étude était importante afin d'établir les modifications de l'hématoporphyrine au cours de diverses expériences qui feront l'objet d'une Communication ultérieure.

La courbe que nous avons tracée ne diffère pas, au point de vue de la place des maxima et des minima, de celle indiquée par divers auteurs (Willstätter, Gotto, etc.). Après un séjour de 1 mois à la lumière solaire, elle n'avait subi aucune modification appréciable. Après 4 heures d'irradiation à la lampe à mercure, on note une diminution sensible de la densité optique atteignant d'une façon semblable tous les points de la courbe, sauf dans les grandes longueurs d'onde. Après 8 heures, l'altération du pigment est telle que le tracé se réduit à une droite. La courbe de répartition spectrale de l'intensité de fluorescence est encore très caractéristique à ce moment, et la fluorescence disparaît seulement après 10 à 12 heures d'irradiation pour une solution alcoolique à  $\frac{1}{2000}$  (1)

<sup>(1)</sup> Le détail des calculs pour l'établissement de ces courbes sera publié dans un autre Recueil.

HÉMATOLOGIE. — Le rôle des lymphocytes et granulocytes dans la réparation de tissus lésionnés chez l'Écrevisse. Note de MM. L.-M. BETANCÈS et J. DE LUNA, présentée par M. Henneguy.

Nous avons fait une brûlure dans une des deux glandes vertes d'une série d'Écrevisses et cette glande ainsi que celle que nous avons laissée normale ont été examinées histologiquement.

Dans la glande brûlée depuis 24 heures, les canalicules du labyrinthe étaient remplis de sang. Le stroma conjonctif intercanaliculaire était infiltré par un nombre considérable de granulocytes mûrs, par des cellules jeunes amiboïdes, par de grandes cellules rondes lymphoïdes et par de très rares lymphocytes mûrs. Le stroma conjonctif sacculaire était transformé en un reticulum lymphoïde, tandis que les cellules fixes étaient très peu nombreuses ainsi que les cellules granuleuses du stroma sacculaire. En outre, l'épithélium du saccule commençait à se dissocier et ses cellules se confondaient avec celles du stroma. Après 48 heures, l'infiltration de granulocytes était plus considérable, ils étaient même à l'intérieur des canalicules; parmi ceux-ci et ceux intercanaliculaires il y en avait beaucoup de dégénérés (formes accidentelles décrites par le premier de nous) et des rhagioplastes. Autour des canalicules lésionnés nous avons vu que les cellules amiboïdes et fusiformes commençaient à s'anastomoser et à former une trame conjonctive. Dans la glande brûlée depuis 4 jours, les formes accidentelles des granulocytes étaient plus abondantes, des masses granuleuses paraissaient se transformer en une substance hyaline ou vitreuse à reflets verdâtres. Tout autour de ces mêmes canalicules il y avait un tissu de cellules fusiformes, et ailleurs on ne voyait que des cellules amiboïdes ou étoilées libres et quelques-unes arrondies. Après 16 jours, nous avons constaté, en dehors de ces faits, l'apparition de progranulocytes histiocytaires et de granulocytes jeunes, normaux. Dans la glande brûlée depuis 26 jours il y avait de nouveau des granulocytes dégénérés et des rhagioplastes, tandis que dans celle brûlée depuis 40 jours nous avons trouvé, à côté de ceux-ci, des formes jeunes, de formes histiocytaires et des cellules en division mitotique. En outre, les cellules épithéliales libres avaient un noyau pycnotique.

Nous ajoutons que, parmi les granulocytes, plusieurs contenaient des granulations vitreuses à reflets verdâtres à côté des granulations oxyphiles, et

d'autres montraient des granulations brunes verdâtres paraissant pigmentaires. Des masses de matière vitreuse d'aspect colloïde, étaient entourées par des cellules conjonctives, d'autre paraissaient accolées à des cellules épithéliales et les unes et les autres présentaient tout à fait l'aspect des corps de Hassal. Le tissu de nouvelle formation, de nature conjonctive et qui avait commencé à se constituer dans la glande brûlée depuis les premiers jours, avait la même structure que celui qui se constituait dans le processus de cicatrisation chez les Mammifères. D'autre part, le stroma intercanaliculaire de nouvelle formation était plus abondant. Dans la glande brûlée depuis 65 jours, le stroma réticulaire de nouvelle formation était définitivement constitué. L'épithélium des canalicules lésionnés n'était pas régénéré.

L'épithélium sacculaire était normal, les lacunes sanguines étaient pleines de granulocytes jeunes et de progranulocytes, et le stroma conjonctif réticulaire était en prolifération active. Nous avons observé le même processus cytologique de réparation dans les tissus qui recouvrent la glande verte et que nous avons lésionnés au moment de passer le fer porté au rouge, afin de brûler la glande. Dans la glande laissée intacte nous avons constaté que, depuis les premières heures, les granulocytes avaient disparu de même que toutes les autres cellules des lacunes sanguines; il existait une anaplasie nette dans le stroma conjonctif de cette glande, jusqu'au dernier moment de notre observation.

Ces faits observés par nous, chez l'Écrevisse, infirment le rôle qui a été attribué par un certain nombre d'auteurs aux granulocytes et lymphocytes dans ces réactions. Chez l'Écrevisse, quoique des cellules jeunes et polyvalentes se trouvent souvent dans la circulation, de même que chez la généralité des Invertébrés, et au contraire de ce qui a lieu chez les Mammifères, à l'état normal, les véritables lymphocytes mûrs ne jouent aucun rôle direct dans la réparation des tissus lésionnés. Les granulocytes et les véritables lymphocytes mûrs, qui infiltrent dès le début ces tissus, proviennent de la circulation, ces cellules dégénèrent et ensuite une nouvelle prolifération se produit dans le même stroma conjonctif de l'organe lésionné ou bien dans d'autres organes leucopoiétiques. Les granulocytes de l'Écrevisse, malgré leur fonction dite phagocytaire, ne paraissent pas jouer dans ce processus un rôle vital actif; ils dégénèrent de même que les lymphocytes, leurs granulations restent anucléées, se dissolvent ou sont éliminées et, d'après les images histologiques que nous avons obtenues, nous ne pouvons que soupçonner que le produit de ces granulations se transforme, et peut-être sert-il à la synthèse d'un autre produit utilisable par les tissus. D'après nos expériences, la seule chose évidente est que la cellule active, celle qui va autour des tissus lésionnés et forme un anneau fibreux de cicatrisation, celle qui prolifère, celle qui est capable de former un nouveau tissu réticulaire et de nature conjonctive, de nouveaux vaisseaux sanguins, etc., est la même cellule de ce tissu d'origine mésodermique ou mésenchymateux (l'hémohistoblaste) si elle n'est pas hautement différenciée. Par sa potentialité hémohistoplastique elle se différencie aussi en cellule hématique polyvalente, en granulocyte, en lymphocyte et en monocyte histiocytaires; une fois libre elle peut rester amiboïde ou ronde et d'aspect lymphocytique, etc. Chez l'Écrevisse, le véritable lymphocyte hématogène ou histiogène ne se différencie pas en cellule fixe et, si ceci se passe chez les Invertébrés, il faut admettre définitivement que chez les Vertébrés à lymphocytes hématiques plus mûrs et plus différenciés, cette cellule est encore plus incapable de devenir fixe et fibroplastique, contrairement à ce qu'acceptent encore quelques rares auteurs.

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — Sur l'azotémie au cours du mal de montagne. Note (1) de M. H. Guillemard, présentée par M. Desgrez.

Les recherches que j'ai poursuivies avec R. Moog, au mont Blanc, à partir de 1905, nous ont amenés à conclure à une accumulation probable d'azote, dans le sang, au cours du mal de montagne (²). L'analyse du sang, à l'aide des nouvelles techniques, devait permettre de trancher la question. R. Moog, sur des cobayes vivant dans l'air raréfié (³), et moi-même, sur des lapins transportés à l'Observatoire Vallot (⁴), avons noté une augmentation de l'azote uréique et résiduel du sérum. Une expérience décisive restait à faire : doser l'azote du sang chez l'homme, au cours du mal de montagne. Cette expérience, tentée sans succès en 1922, a pu être réalisée en juillet 1924.

Les prises de sang ont été faites sur moi-même (H. G.) et, pour donner plus de généralité aux résultats, sur mon fils (J. G.) âgé de quatorze ans, qui m'accompagnait à l'Observatoire Vallot. L'ascension a été rendue par-

<sup>(1)</sup> Séance du 26 octobre 1925.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 141, 1906, p. 843.

<sup>(3)</sup> Bull. Soc. de Biol., 73, 1912, p. 131.

<sup>(4)</sup> Comptes rendus, 158, 1914, p. 358.

ticulièrement pénible par la persistance du mauvais temps et l'abondance des chutes de neige. La caravane, arrivée le 27 juillet aux Grands-Mulets (3050<sup>m</sup>), y a été bloquée deux jours par la neige et n'est parvenue que le 30 à l'Observatoire Vallot (4395<sup>m</sup>), qu'elle a quitté le 1<sup>er</sup> août. Les deux observateurs ont été atteints, en même temps, du mal de montagne, peu après leur arrivée à l'Observatoire, et en ont présenté les symptômes classiques, céphalalgie, frissons, nausées, anorexie, asthénie, somnolence, respiration périodique, oligurie accentuée, etc. Les prises de sang ont été faites à Chamonix, aux Grands Mulets et à l'Observatoire Vallot. Le sang prélevé était désalbuminé sur place, suivant la méthode de Folin et Wu au tungstate de soude, et l'azote total du filtrat dosé au laboratoire par micro-Kjeldahl. De nouvelles observations ont été faites à Alger, au cours de l'hiver dernier, en variant les conditions (à jeun, après un repas, à la suite d'une forte marche). Les analyses ont donné les résultats suivants, exprimés en centigrammes d'azote non protéique, par litre de sang.

Pour le sujet H. G. les onze dosages effectués tant à Chamonix qu'à Alger ont donné des nombres compris entre 30,6 et 35,8, avec une moyenne de 32,4; la prise de sang faite aux Grands Mulets a donné 34,5; les quatre prises de sang faites à l'Observatoire Vallot ont donné : 47,1; 48,3; 50,3; et 49,6.

Pour le sujet J. G., les cinq prises de sang ont donné les résultats suivants : à Alger: 29,7; aux Grands Mulets: 29,1; à l'Observatoire Vallot: 44,1; 47,2; 44,9.

On peut conclure de ces données qu'une accumulation notable de substances azotées non protéiques dans le sang paraît bien coïncider, chez l'homme, avec la crise de mal de montagne, ce qui confirme les résultats antérieurs. Au point de vue pathogénique, la fatigue musculaire se montre, à elle-seule, incapable de déterminer ces accidents; il faut donc incriminer l'anoxhémie, tout en considérant la fatigue comme un facteur possible d'aggravation. De nouvelles observations sont nécessaires pour fixer les conditions de ce phénomène et élucider le mécanisme par lequel la vie, dans l'air raréfié, détermine une auto-intoxication azotée.

HYGIÈNE. — Transparence des eaux naturelles aux rayons ultraviolets. Note de MM. J. Duclaux et P. Jeanter, présentée par M. Roux.

Nous avons reconnu que l'étude de la transparence des eaux naturelles aux rayons ultraviolets lointains (en général au-dessous de 2500 Å) donne des renseignements précieux et souvent décisifs sur la valeur hygiénique de ces eaux.

L'eau chimiquement pure est transparente, sous l'épaisseur de 10° que nous employons en général, jusqu'à la longueur d'onde 1900 Å environ, c'est-à-dire très loin dans l'ultraviolet. Il est remarquable que toutes les substances que l'on rencontre normalement dans les eaux dites pures, c'est-à-dire les sels minéraux, ne diminuent pas sensiblement cette transparence, tant que leur concentration ne dépasse pas celle que l'on trouve d'ordinaire dans les sources (le cas des eaux dites minérales devant être traité à part).

Au contraire, les éléments suspects que peuvent contenir les eaux les rendent opaques, et en règle générale d'autant plus qu'ils décèlent une contamination plus grave ou plus récente.

Une quantité d'ammoniaque de 3<sup>mg</sup> par litre diminue déjà la transparence au-dessous de 2000 Å. Les matières protéiques, même en très petite quantité, absorbent à partir de 3000 Å. Une quantité de 4<sup>mg</sup> d'albumine par litre, ou de toute autre matière animale azotée complexe, est décelable de cette manière; et en portant la longueur du tube absorbant à 50<sup>cm</sup>, on multiplie encore pour ces matières la sensibilité par 5.

Les eaux d'égout et d'inondation, les eaux croupies, les eaux vannes, même filtrées, sont également opaques. L'eau de puits prise dans différentes régions, quoique transparente et incolore, se distingue immédiatement par son absorption d'une eau pure. Une eau de rivière, après la traversée d'une petite ville, est plus opaque qu'en amont. Jusque là donc il y a un parallélisme complet entre la valeur d'une eau et sa transparence.

L'interprétation n'est plus aussi simple dans le cas où l'eau contient des nitrates ou des nitrites. Ces deux sels ont, à partir de 2300 Å, le même spectre d'absorption, tout à fait caractéristique, que nous appellerons spectre

de l'azote, et qui apparaît déjà pour 1<sup>mg</sup> par litre. Or leur présence s'interprète de manière toute différente.

En ce qui concerne les nitrates, non seulement leur présence n'est pas une preuve de l'impureté des eaux, mais nous montrerons dans une prochaine Note qu'elle est plus souvent la meilleure garantie de leur pureté. Au contraire les nitrites sont essentiellement suspects. Il suit de là que la constatation du spectre de l'azote ne donne à elle seule aucun renseignement décisif; il est indispensable de reconnaître si ce spectre est dû au nitrate ou au nitrite. Il existe pour cela des méthodes chimiques; nous en donnerons une autre fondée sur l'étude des modifications du spectre d'absorption sous l'influence des réactifs. Pour des raisons qui trouveront place dans un Mémoire détaillé, il est d'ailleurs probable qu'en pratique cette distinction n'aura que bien rarement à être faite.

Nous ajouterons que l'eau de pluie présente dans l'ultraviolet lointain une curieuse opacité dont nous recherchons actuellement la cause.

La séance est levée à 16 heures.

A. Lx.

## ERRATA.

(Séance du 19 octobre 1925.)

Note de MM. d'Arsonval, F. Bordas et F. Touplain, La détermination du régime des sources hydrominérales:

Page 489, ligne 4 en remontant, au lieu de la valeur de k, lire la valeur de h.